Politechnika Wrocławska

DZIEDZINA: Nauki Ścisłe i Przyrodnicze

DYSCYPLINA: Nauki Chemiczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Opracowanie, konstrukcja i optymalizacja zminiaturyzowanych źródeł wzbudzania zimnej plazmy atmosferycznej do zastosowania w optycznej spektrometrii emisyjnej

mgr inż. Tymoteusz Marek Kliś

Promotor:

dr hab. inż. Piotr Jamróz, prof. uczelni

Promotor pomocniczy:

dr hab. inż. Anna Dzimitrowicz, prof. uczelni

Słowa kluczowe: generowanie wodorków, generowanie par, wyładowanie jarzeniowe, analiza pierwiastkowa

WROCŁAW 2026

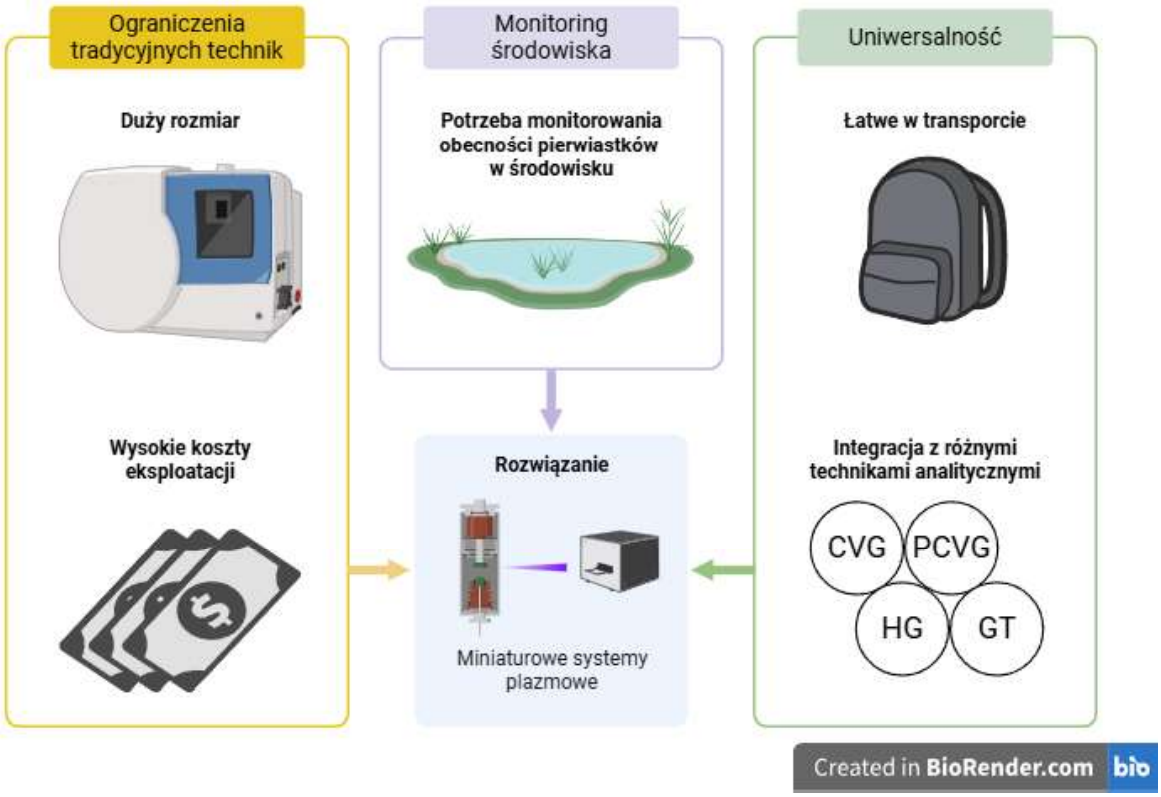
PODZIĘKOWANIA

Dziękuję mojej żonie, Dorocie, za wyrozumiałość i nieocenione wsparcie. Dziękuję moim promotorom za cenne uwagi i poświęcony czas. Dziękuję także wszystkim pozostałym nauczycielom akademickim, współpracownikom oraz kolegom za cierpliwość, otwartość i gotowość do pomocy oraz merytorycznych dyskusji. Niniejsza praca, mimo iż sygnowana moim imieniem, nie powstałaby bez udziału każdego i każdej z was z osobna.

Streszczenie

Technika analityczna wykorzystująca plazmę sprzężoną indukcyjnie w połączeniu z optyczną spektrometrią emisyjną (ICP-OES) jest stosowana w analizie pierwiastkowej ze względu na jej wysoką czułość, selektywność oraz rozdzielczość. Cechy te umożliwiają jej zastosowanie do przeprowadzania jakościowej i ilościowej analizy pierwiastków obecnych np. w próbkach środowiskowych i w próbkach żywności. Zastosowanie techniki analitycznej ICP-OES wiąże się jednak z wysokimi kosztami eksploatacyjnymi tj. stosowanie dużych objętości ultraczystego gazu plazmowego (np. argonu), wysokich nakładów energii elektrycznej oraz regularnego, autoryzowanego serwisowania. W efekcie technika analityczna ICP-OES nie jest powszechnie dostępna, natomiast zakup aparatury ICP-OES bywa często nieuzasadniony ekonomicznie dla mniejszych laboratoriów badawczych. Istotnym aspektem aparatury pomiarowej ICP-OES są również jej wymiary, uniemożliwiające jej mobilność oraz potencjalne prowadzenie pomiarów *in situ*. Wprowadza to wieloetapowość w procesie analizy próbek, co wydłuża czas ich analizy i może negatywnie wpływać na uzyskiwane wyniki pomiarów. Odpowiedzią na powyższe wyzwania może być miniaturyzacja plazmowych źródeł wzbudzenia do ich zastosowania np. w połączeniu z optyczną spektrometrią emisyjną (OES). Zagadnienie to zyskuje w ostatnich latach coraz większe zainteresowanie środowiska naukowego. Opracowywane mikrosystemy plazmowe są często dużo mniej skomplikowane pod względem konstrukcyjnym, tańsze i przenośne, jednakże w dalszym ciągu nie są wolne od ograniczeń i niedoskonałości tj. np. ich awaryjność.

Niniejsza rozprawa doktorska stanowi przewodnik po zbiorze czterech publikacji naukowych, opisujących możliwości i wyzwania związane z procesem miniaturyzacji źródeł plazmowych i ich praktycznym zastosowaniem w analizie próbek środowiskowych i żywnościowych. W przedstawionych pracach integrowane z miniaturowymi źródłami plazmy oraz z OES są takie techniki jak chemiczne i fotochemiczne generowanie par (CVG, PCVG), generowanie wodorków (HG), czy zatężanie lotnych form analitu poprzez pułapkowanie na złocie (GT). Co więcej, badane są również wysokonapięciowe źródła prądu stałego, zmiennego i przemiennego oraz przenośne źródła prądu. Prowadzone badania pozwoliły na usystematyzowanie czynników, wpływających na sygnał analityczny, tym samym przyczyniając się do postępu w rozwoju miniaturowych analitycznych metod plazmowych bazujących na technice OES. Opisywane prace miały na celu prezentację praktycznego zastosowania opracowywanych systemów oraz przedstawiały realne wyzwania konstrukcyjne na różnych etapach ich tworzenia.



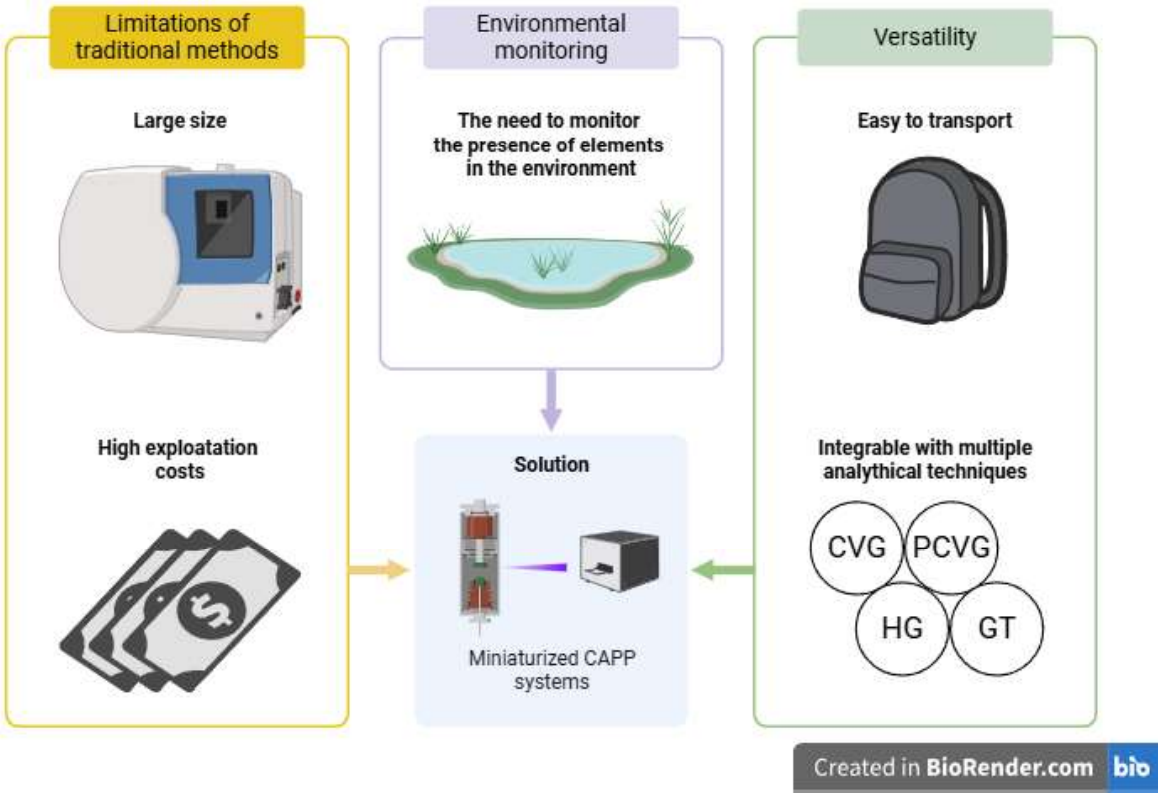
Abstrakt graficzny, opracowanie własne z użyciem programu BioRender (https://BioRender.com)

Abstract

The analytical technique based on inductively coupled plasma combined with optical emission spectrometry (ICP-OES) is widely used in elemental analysis due to its high sensitivity, selectivity, and resolution. These characteristics enable both, qualitative and quantitative analysis of elements present, for example, in environmental and food samples. However, the application of ICP-OES is associated with high operating costs, including the consumption of large volumes of ultra-pure plasma gas (for example, argon), high electrical energy demands, and the need for regular authorized servicing. As a result, ICP-OES is not commonly accessible, and the purchase of ICP-OES instrumentation is often economically unjustified for smaller research laboratories.

Another important aspect of ICP-OES instrumentation is its size, which limits its mobility and prevents the possibility of conducting in situ measurements. This introduces additional stages into the sample analysis process, thereby increasing analysis time and potentially negatively affecting the obtained measurement results. One possible solution to these challenges is the miniaturization of plasma excitation sources for applications combined, for example, with optical emission spectrometry (OES). In recent years, this topic has attracted increasing interest within the scientific community. The developed plasma microsystems are often significantly less complex in terms of design, less expensive, and portable, however, they still suffer from certain limitations and imperfections, such as operational instability or susceptibility to failure.

This doctoral dissertation serves as a guide to a collection of four scientific publications describing the possibilities and challenges associated with the miniaturization of plasma sources and their practical application in the analysis of environmental and food samples. The presented studies integrate miniature plasma sources with OES and employ techniques such as chemical and photochemical vapor generation (CVG, PCVG), hydride generation (HG), and the preconcentration of volatile analyte species by gold trapping (GT). Furthermore, high-voltage direct current, alternating current, and pulsed current power supplies, as well as portable power sources, were investigated. The conducted studies enabled the systematization of factors influencing the analytical signal, thereby contributing to the advancement of miniature plasma-based analytical methods utilizing OES. The described works aimed to demonstrate the practical applicability of the developed systems and to present real engineering challenges encountered at various stages of their development.



Graphic abstract, prepared by myself using BioRender (https://BioRender.com)

Spis treści

Stosowane symbole i akronimy ... 8
Źródła finansowania prac ... 10
Przedmowa ... 11
1. Dorobek naukowy ... 12
1.1. Publikacje naukowe ... 12
1.2. Konferencje naukowe ... 13
1.3. Patenty ... 14
1.4. Staże naukowe ... 14
1.5. Udział w projektach naukowych ... 14
2. Cel badań ... 16
3. Omówienie wybranych technik spektrometrii atomowej ... 17
3.1. Podstawy teorii emisji atomowej ... 18
3.2. Parametry fizykochemiczne i charakterystyka zimnej plazmy ... 19
3.3. Diagnostyka źródeł plazmy ... 20
3.4. Rodzaje źródeł wzbudzenia w spektrometrii emisyjnej ... 21
3.5. Ogólna budowa plazmowego układu OES ... 23
3.6. Charakterystyka widm emisyjnych ... 26
4. Wprowadzanie próbek analitycznych do plazmy ... 26
4.1. Generowanie par ... 27
4.2. Metody pneumatyczne ... 28
4.3. Metody termiczne ... 29
4.4. Metody oparte na wyładowaniach jarzeniowych generowanych w kontakcie z ciekłą elektrodą ... 29
4.5. Podsumowanie metod wprowadzania próbki ... 31
5. Omówienie publikacji ... 33
5.1. Publikacja 1: Mikroplazmowy układ do oznaczania rtęci z użyciem fotochemicznego generowania lotnych par ... 33
5.2. Publikacja 2: Mikroplazmowy układ do oznaczania germanu z użyciem metody generowania wodorków ... 39
5.3. Publikacja 3: Mikroplazmowy układ do oznaczania rtęci metodą chemicznego generowania par z kontrolowanym zatężaniem z użyciem amalgamacji ... 50
5.4. Publikacja 4: Układ do analizy wpływu zimnej plazmy atmosferycznej na parametry fizykochemiczne win ... 58
6. Podsumowanie ... 63
Bibliografia ... 65

Stosowane symbole i akronimy

AAS – Atomowa Spektrometria Absorpcyjna (ang. *Atomic Absorption Spectrometry*)

AFS – Spektrometria Fluorescencji Atomowej (ang. *Atomic Fluorescence Spectrometry*)

APGD – Wyładowanie Jarzeniowe generowane pod Ciśnieniem Atmosferycznym (ang. *Atmospheric Pressure Glow Discharge*)

CCD – Detektor z Matrycą Liniową (ang. *Charge Coupled Device*)

CCMP – Plazma Mikrofalowa Sprzężona Objętościowo (ang. *Capacitively Coupled Microwave Plasma*)

CMOS – Detektor Liniowy oparty na technologii Komplementarnych Półprzewodników tlenkowych (ang. C*omplementary Metal Oxide Semiconductor*)

CVG – Chemiczne Generowanie Par (ang. *Chemical Vapor Generation*)

DBD – Wyładowanie Barierowe (ang. *Dielectric Barrier Discharge*)

DCP – Plazma Stałoprądowa (ang. *Direct Current Plasma*)

DL (LOD) – Granica Wykrywalności (ang. *Detection Limit* / *Limit of Detection*)

EMG – Rozkład Gaussa Zmodyfikowany Wykładniczo (ang. *Exponentially Modified Gaussian*)

ETV – Odparowanie Elektrotermicane (ang. *Electrothermal Vaporization*)

FLA – Ciekła Przepływająca Anoda (ang. *Flowing Liquid Anode*)

FLC – Ciekła Przepływająca Katoda (ang. *Flowing Liquid Cathode*)

FLE – Ciekła Przepływająca Elektroda (ang. *Flowing Liquid Electrode*)

GLS – Separator Gaz-Ciecz (ang. *Gas Liquid Separator*)

GT – Pułapka Amalgamatorowa (ang. *Gold Trap*)

HG – Generowanie Wodorków (ang. *Hydride Generation*)

HPLC-DAD – Wysokosprawna Chromatografia Cieczowa z Detektorem Diodowym (ang. *High Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detector*)

ICP – Plazma Sprzężoną Indukcyjnie (ang. *Inductively Coupled Plasma*)

LA – Ablacja Laserowa (ang. *Laser Ablation*)

LMWOC – Małocząsteczkowe Związki Organiczne (ang. *Low Molecular Weight Organic Compounds*)

LS – Próbkowanie Cieczy (ang. *Liquid Sampling*)

LTE – Lokalna Równowaga Termodynamiczna (ang. *Local Thermodynamic Equilibrium*)

MHCD – Wyładowanie w mikroKatodzie Wnękowej (ang. *Microhollow Cathode Discharge*)

MIP – Plazma Mikrofalowa (ang. *Microwave Induced Plasma*)

MS – Spektrometria Mas (ang. *Mass Spectrometry*)

MSE – Wyładowanie w Elektrodach Mikrostrukturalnych (ang. *Microstructure Electrode Discharge*)

OES – Optyczna Spektrometria Emisyjna (ang. *Optical Emission Spectrometry*)

PCVG – Fotochemiczne Generowanie Par (ang. *Photochemical Vapor Generation*)

PMT – Fotopowielacz (ang. *Photomultiplier*)

PN – Rozpylanie Pneumatyczne (ang. *Pneumatic Nebulization*)

PTFE – Politetrafluoroetylen (ang. *Polytetrafluoroethylene*)

SAGD – Wyładowanie Jarzeniowe z Ciekłą Anodą (ang. *Solution Anode Glow Discharge*)

SBR – Stosunek Sygnału do Tła (ang. *Signal to Background Ratio*)

SCGD – Wyładowanie Jarzeniowe z Ciekłą Katodą (ang. *Solution Cathode Glow Discharge*)

SDLA – Wyładowanie w kontakcie z Pojedynczą Kroplą Cieczy pełniącą rolę Anody (ang. *Single Drop Liquid Anode*)

SDLE – Wyładowanie w kontakcie z Pojedynczą Kroplą Cieczy pełniącą rolę Elektrody (ang. *Single Drop Liquid Electrode*)

USN – Rozpylanie Ultradźwiękowe (ang. *Ultrasonic Nebuilization*)

XRF – Fluorescencja Rentgenowska (ang. *X Ray Fluorescence*)

Źródła finansowania prac

1. Projekt Opus 17, UMO-2019/33/B/ST4/00356 pt.: „*Wyładowanie barierowe generowane w aerozolu próbki do odparowania roztworu i chemicznego tworzenia lotnych indywiduów – nowe i uniwersalne systemy wprowadzania próbek do czułych i wolnych od interferencji wielopierwiastkowych analiz metodą ICP-MS”*, Narodowe Centrum Nauki, 01.11.2021 – 31.10.2023, budżet: 1 042 680 PLN, kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Paweł Pohl

2. Projekt WEAVE-UNISONO, UMO-2022/04/Y/ST4/00055, *Wszechstronne źródła plazmy i zaawansowane podejście do przetwarzania sygnału jako nowe koncepcje w analizie pierwiastków śladowych w spektrometrii atomowej*, Narodowe Centrum Nauki, 01.11.2023 – 31.10.2024 , budżet: 358 759 PLN, kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Paweł Pohl

Przedmowa

Niniejsza rozprawa, przygotowana w celu spełnienia wymagań do otrzymania stopnia doktora nauk chemicznych, jest przewodnikiem po cyklu czterech publikacji naukowych, poświęconych głównemu jej zagadnieniu, tj. opracowaniu, konstrukcji i optymalizacji zminiaturyzowanych źródeł wzbudzania zimnej plazmy atmosferycznej do ich późniejszego wykorzystania w optycznej spektrometrii emisyjnej. Forma rozprawy jest zgodna z wymaganiami przedstawionymi w ustawie „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" (Dz. U. poz. 1668, z późn. zm.).

Publikacje omawiane w głównej części pracy przedstawione zostały w ciągu, który nieznacznie odbiega od kolejności chronologicznej w jakiej ukazywały się one publicznie. Zabieg ten pozwolił na usystematyzowanie zgrupowanie omawianych zagadnień, co z kolei powinno pozytywnie wpłynąć na czytelność przedstawianych treści. Artykuły naukowe stanowiące podstawę niniejszej pracy oraz oświadczenia ich współautorów zostały załączone na jej końcu.

1. Dorobek naukowy

1.1. Publikacje naukowe

Publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej:

1. **Tymoteusz Kliś**, Paweł Pohl, Anna Dzimitrowicz, Piotr 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.** 2024, vol. 39, nr 12, s. 2982-2991, https://doi.org/10.1039/D4JA00306C

2. **Tymoteusz Kliś**, Piotr Jamróz, Jan Kratzer, Krzysztof Gręda, Paweł Pohl., *The determination of germanium by hydride generation-atmospheric pressure glow discharge optical emission spectrometry (HG-APGD OES).* **Spectrochimica Acta Part B, Atomic Spectroscopy.** 2025, vol. 234, art. 107323, s. 1-8, https://doi.org/10.1016/j.sab.2025.107323

3. **Tymoteusz Kliś**, Krzysztof Gręda, Jan Čech, Piotr Jamróz, Tomáš Medek, Michal Pazderka, Pavel Dvořák, Paweł Pohl., *Ultra-trace mercury determination in drinking water by APGD OES with cold vapor generation and gold trap enrichment*, **Talanta.** http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.7049468 (zgłoszona do druku).

4. **Tymoteusz Kliś**, Paweł Pohl, Anna Dzimitrowicz, Aleksandra Bielawska-Pohl, Magda Caban, Piotr Cyganowski, Aleksandra Klimczak, Piotr Jamróz., *Effect of cold atmospheric pressure plasmas on physicochemical, nutritional, and cytotoxic properties of red and white wines - comprehensive studies*. **Food Research International.** 2025, vol. 221, pt. 2, art. 117262, s. 1-13, https://doi.org/10.1016/j.foodres.2025.117262

Pozostałe publikacje:

5. Piotr Cyganowski, Dominik Terefinko, Agata Motyka-Pomagruk, Weronika Babińska-Wensierska, Mujahid Khan, **Tymoteusz Kliś**, Wojciech Śledź, Ewa Lojkowska, Piotr Jamróz, Paweł Pohl, Magda Caban, Monica Magureanu, Anna Dzimitrowicz., *The potential of cold atmospheric pressure plasmas for the direct degradation of organic*

pollutants derived from the food production industry. **Molecules**. 2024, vol. 29, nr 12, art. 2910, s. 1-27, https://doi.org/10.3390/molecules29122910

6. Anna Dzimitrowicz, Agata Motyka-Pomagruk, Piotr Cyganowski, Piotr Jamróz, Dominik Terefinko, Paweł Pohl, **Tymoteusz Kliś**, Magda Caban., *Cold atmospheric pressure plasmas as versatile tools for effective degradation of a mixture of hazardous and endocrine disturbing compounds from liquid wastes.* **Journal of Environmental Chemical Engineering.** 2021, vol. 9, nr 6, art. 106718, s. 1-11, https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106718

7. Anna Dzimitrowicz, Aleksandra Bielawska-Pohl, Paweł Pohl, Piotr Cyganowski, Agata Motyka-Pomagruk, **Tymoteusz Kliś**, Małgorzata Policht, Aleksandra Klimczak, Piotr Jamróz., *Comprehensive studies on the properties of apple juice treated by non-thermal atmospheric plasma in a flow-through system*. **Scientific Reports.** 2020, vol. 10, art. 21166, s. 1-13, https://doi.org/10.1038/s41598-020-78131-6

1.2. Konferencje naukowe

Aktywne uczestnictwo w konferencjach naukowych:

1. **Tymoteusz Kliś**, Piotr Jamróz, Agata Motyka-Pomagruk, Piotr Cyganowski, Dominik Terefinko, Paweł Pohl, Magda Caban, Anna Dzimitrowicz, *Jak ograniczyć występowanie związków endokrynnie czynnych w środowisku?* Nowoczesne podejście do odwiecznego problemu, XIX Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, Wrocław, 2022

2. **Tymoteusz Kliś**, Anna Dzimitrowicz, Paweł Pohl, Piotr Jamróz, *Czy analiza pierwiastkowa musi być przeprowadzana wyłącznie w laboratorium analitycznym?* O miniaturowych systemach monitorujących zawartości pierwiastków, XX Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, Wrocław, 2023

3. **Tymoteusz Kliś**, Anna Dzimitrowicz, Paweł Pohl, Piotr Jamróz, *Miniaturyzacja źródeł zimnej plazmy i ich potencjał w rozwoju metod analitycznych,* Seminarium Chemików Teoretyków "Hamiltonian", Wrocław, 2023

Bierne uczestnictwo w konferencjach naukowych:

4. Anna Dzimitrowicz, Agata Motyka-Pomagruk, Piotr Cyganowski, Dominik Terefinko, **Tymoteusz Kliś**, Piotr Jamróz, Magda Caban, *Zastosowanie nietermicznej plazmy atmosferycznej do degradacji związków endokrynnie czynnych z odpadów ciekłych,* XI Ogólnopolska Konferencja Hydromikrobiologiczna – Hydromicro 2021: „Mikroorganizmy wodne – zagrożenia i nadzieje", Sopot, 2021

5. Piotr Jamróz, Anna Dzimitrowicz, Dominik Terefinko, Mateusz Bykowski, Paweł Pohl, Krzysztof Gręda, Krzysztof Świderski, **Tymoteusz Kliś**, *Zimna plazma atmosferyczna - nowe nadzieje na rozwiązanie aktualnych problemów nauki i techniki*, Seminarium PTCHEM, Wrocław, 2020

6. Piotr Jamróz, **Tymoteusz Kliś**, Paweł Pohl, *Miniaturyzacja systemów analitycznych opartych na mikroplazmach,* Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok, 2023

1.3. Patenty

1. Agata Motyka-Pomagruk, Anna Dzimitrowicz, Wojciech Śledź, Paweł Pohl, **Tymoteusz Kliś**, Piotr Jamróz, Ewa Łojkowska Patent. Polska, nr PL 242412, opubl. 20.02.2023. Zgłosz. nr 431823 z 15.11.2019. *Sposób dezaktywacji antybiotyków w roztworach wodnych / Politechnika Wrocławska*, Wrocław, PL ; Uniwersytet Gdański, Gdańsk, PL ; Agata Motyka-Pomagruk [i in.]. 14 s.

1.4. Staże naukowe

1. Staż naukowy w Katedrze Analizy Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod opieką dr hab. Magdy Caban, prof. UG. Podczas stażu wykonywałem badania zawartości związków lotnych technikami chromatograficznymi z wykorzystaniem techniki HS-SMP w roztworach traktowanych zimną plazmą oraz promieniowaniem UV. czerwiec 2023

1.5. Udział w projektach naukowych

3. Stypendysta w projekcie Opus 17, UMO-2019/33/B/ST4/00356 pt.: „*Wyładowanie barierowe generowane w aerozolu próbki do odparowania roztworu i chemicznego tworzenia lotnych indywiduów – nowe i uniwersalne systemy wprowadzania próbek do*

czułych i wolnych od interferencji wielopierwiastkowych analiz metodą ICP-MS", finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki, 01.11.2021 – 31.10.2023

4. Stypendysta w projekcie WEAVE-UNISONO, UMO-2022/04/Y/ST4/00055, *Wszechstronne źródła plazmy i zaawansowane podejście do przetwarzania sygnału jako nowe koncepcje w analizie pierwiastków śladowych w spektrometrii atomowej*, finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki, 01.11.2023 – 31.10.2024

2. Cel badań

Głównym celem badań było opracowanie i szczegółowe scharakteryzowanie nowych systemów analitycznych, które mogły by zostać wykorzystane do pierwiastkowych analiz ilościowych i jakościowych próbek środowiskowych i żywności, przy dbałości o to, by tworzone systemy były przenośne, przyjazne środowisku oraz niedrogie w produkcji i eksploatacji.

Optyczna spektrometria emisyjna (OES*, ang. Optical Emission Spectrometry*) w połączeniu z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP*, ang. Inductively Coupled Plasma*) jest obecnie jedną z najczęściej stosowanych komercyjnie technik do analiz ilościowych i jakościowych pierwiastków znajdujących się w próbkach środowiskowych i żywności. Mimo wielu zalet tej techniki, tj. bardzo dobra czułość i selektywność jej zastosowanie jest pod wieloma względami jest problematyczne. Część z jej cech jest ekonomicznie lub funkcjonalnie niekorzystna, co stanowi barierę dla mniejszych laboratoriów przemysłowych, naukowych i badawczych. Z ekonomicznego punktu widzenia kluczowe do zaadresowania są koszty produkcji oraz eksploatacji pomiarowych urządzeń analitycznych. W przypadku przemysłowego aparatu ICP-OES jego cena zakupu może wynosić setki tysięcy złotych, a podczas jego późniejszej eksploatacji wymagane jest dostarczanie ultraczystego gazu plazmowego (argonu) w ilości sięgającej 20 dm^3/min. Po uwzględnieniu kosztów związanych m.in. z serwisowaniem czy dostarczeniem energii elektrycznej, małe grupy badawcze często muszą decydować się na zlecanie tego rodzaju prac badawczych większym laboratoriom. Niestety, taka praktyka może wprowadzać pewne opóźnienia w wykonywaniu pomiarów lub je zupełnie uniemożliwiać. Również z funkcjonalnego punktu widzenia, ze względu na gabaryty aparatu wykorzystującego ICP-OES oraz jego wymagania techniczne, przeprowadzanie analizy próbek bezpośrednio w miejscu ich pobierania jest praktycznie niemożliwe. Dodatkowo, wieloetapowy charakter procesu próbkowania powoduje, że w trakcie jego realizacji mogą wystąpić czynniki negatywnie wpływające na wiarygodność wyników analizy. Istotnym aspektem jest również czas, tj. pobieranie i transport próbek stanowią znaczącą część czasu całkowitej analizy.

Opracowanie stabilnych w różnych warunkach atmosferycznych, niewielkich systemów plazmowych małej mocy mogło by odpowiedzieć na przedstawione wyżej potrzeby oraz sprawić, że wykonalne stało by się tworzenie wydajnych czujników do monitorowania stężenia różnych pierwiastków, możliwych do podłączenia i stałej pracy w miejscach, z których obecnie okresowo pobiera się próbki analityczne.

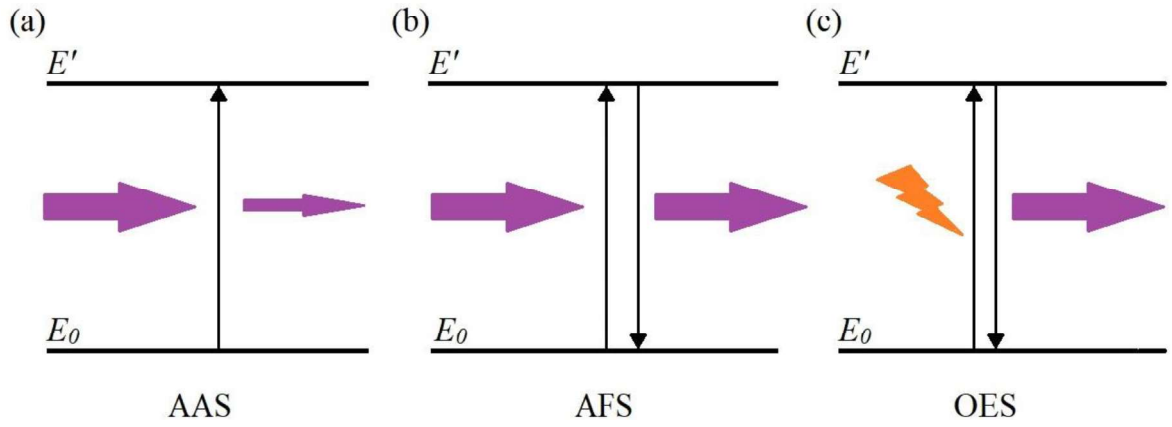
3. Omówienie wybranych technik spektrometrii atomowej

Spektrometria jest nauką badającą oddziaływania pomiędzy materią a promieniowaniem elektromagnetycznym [1]. Spektrometria atomowa to zbiór różnych technik, bazujących na oddziaływaniach pozwalających na ilościowe oznaczanie zawartości wybranych pierwiastków w różnego rodzaju próbkach analitycznych. Do powszechnie stosowanych technik analitycznych zalicza się atomową spektrometrię absorpcyjną (AAS, *ang. Atomic Absorption Spectrometry*), atomową spektrometrię fluorescencyjną (AFS, *ang. Atomic Fluorescence Spectrometry*), fluorescencję rentgenowską (XRF, *ang. X-ray Fluorescence*), spektrometrię mas (MS, *ang. Mass Spectrometry*) oraz optyczną (bądź też atomową) spektrometrię emisyjną (OES). Techniki te można podzielić na 3 podgrupy przez wzgląd na różnice w rodzaju promieniowania i w sposobie interakcji z badaną materią [1]. Techniki AAS, AFS oraz OES opierają się na oddziaływaniu promieniowania elektromagnetycznego o długości fal z zakresu UV-Vis na elektrony walencyjne atomów w fazie gazowej [2]. Z kolei w technice XRF cząsteczki o bardzo wysokiej energii bombardują elektrony znajdujące się na wewnętrznej warstwie analizowanych atomów, co prowadzi do zjawiska emisji rentgenowskiej [1,2]. W MS zjonizowane atomy badanej próbki są rozdzielane w polu elektrycznym lub magnetycznym zgodnie z ich stosunkiem masy do ładunku (*m/z*). [2].

Techniki AAS, AFS, jak i OES łączy ten sam rodzaj promieniowania, ale mechanizmy przekazywania energii do i z atomów analizowanego pierwiastka zachodzące w tych technikach znacząco się między sobą różnią [1,2]. W przypadku techniki AAS wykorzystywane jest zjawisko absorpcji promieniowania (Rys. 1a). Metale i metaloidy absorbują światło o charakterystycznej dla siebie długości fali, co pozwala na selektywne oznaczanie wielu pierwiastków poprzez określenie różnicy pomiędzy intensywnością promieniowania generowanego przez jego źródło, a zmierzoną intensywnością promieniowania po jego interakcji z analizowaną próbką [3]. Z kolei techniki AFS i OES opierają się na pomiarze emisji promieniowania generowanego przez atomy powracające ze stanu wzbudzonego do niższego (w tym podstawowego) stanu energetycznego [4]. Techniki te różnią się jednak sposobem wprowadzania atomów w stan wzbudzony. W technice AFS (Rys. 1b) atomy w stanie podstawowym absorbują energię pochodzącą z fotonów, a następnie powracają one do stanu niższego lub podstawowego, jednocześnie emitując promieniowanie o określonej intensywności i długości fali [1,4]. W przypadku techniki OES (Rys. 1c) wzbudzenie atomu następuje wskutek jego kolizji z innymi wysokoenergetycznymi atomami, jonami, elektronami bądź cząsteczkami [1,4]. Mechanizm wzbudzania przez elektrony jest dominującym procesem.

Różnice w mechanizmach działania tych technik wpływają na ich potencjał analityczny oraz na złożoność i stopień skomplikowania konstrukcji aparatów na nich bazujących. Każdą z technik cechuje szereg zalet i wad. W zależności od złożoności próbki analitycznej inaczej reagują one na interferencje zarówno spektralne jak i chemiczne. Wybierając użycie jednej z nich można osiągnąć inną granice wykrywalności (LOD, *ang. Limit of Detection*) wybranego pierwiastka w danych warunkach niż osiągnęło by się stosując inną technikę. Podsumowując, nie da się jednoznacznie określić wyższości jednej techniki spektrometrycznej nad pozostałymi, ponieważ ich wady i zalety wynikają w dużej mierze z kontekstu ich zastosowania.

Niniejsza praca opiera się na zastosowaniu OES, w którym obserwuje się linie atomowe lub jonowe pierwiastków, będące następstwem wzbudzenia ich w wyniku zderzenia głównie z elektronami [1,4].



Rys. 1. Porównanie mechanizmów występujących w: a) AAS - atomowej spektrometrii absorpcyjnej, b) AFS - atomowej spektrometrii fluorescencyjnej oraz c) OES - optycznej spektrometrii emisyjnej. *E0* i *E'* przedstawiają stany energetyczne atomu (podstawowy oraz wzbudzony). Fioletowymi strzałkami przedstawiona jest fala elektromagnetyczna (hν), na pomarańczowo zaznaczona została energia mechaniczna powstała wskutek zderzenia atomu z wysokoenergetyczną cząsteczką, jonem, elektronem bądź innym atomem. *Źródło Rysunku: opracowanie własne.*

3.1. Podstawy teorii emisji atomowej

Wykorzystanie emisji atomowej w analizie pierwiastkowej jest najstarszą współcześnie stosowaną do tego celu techniką spektroskopową [4]. W dużym uproszczeniu opiera się ona na dostarczeniu takiej ilości energii do atomu, by uległ on wzbudzeniu [4]. Następnie, w wyniku samoistnego powrotu do stanu niższego, atom emituje kwant promieniowania o specyficznej długości fali, którego intensywność jest mierzona za pomocą odpowiedniego spektrometru emisyjnego [4]. Stan wzbudzony atomu osiąga się wskutek kolizji obecnego w próbce pierwiastka z innymi naładowanymi lub pozbawionymi ładunku cząsteczkami.

Wzbudzenie może być tez termiczne lub inicjowane promieniowaniem w zakresie UV. Do tego celu wykorzystuje się także różnego rodzaju wyładowania elektryczne w gazach (łuk elektryczny, wyładowania jarzeniowe, wyładowania barierowe tworzące zimną plazmę atmosferyczną).

Warunkiem koniecznym dla uzyskania silnego sygnału emisyjnego i dobrej czułości analitycznej przez dane źródło wzbudzenia jest jego zdolność do uzyskania w nim względnie wysokiej populacji stanów wzbudzonych badanych pierwiastków [4]. Aby móc określić populację dowolnego stanu wzbudzonego, należy założyć, że wewnątrz źródła wzbudzenia panuje lokalna równowaga termodynamiczna (LTE, *ang. Local Thermodynamic Equilibrium*). Podczas LTE, udział w populacji stanu wzbudzonego N_j można wyznaczyć z zależności:

$$\frac{N_j}{N_{całk.}} = \frac{g_j e^{\left(\frac{-E_j}{kT}\right)}}{Z(T)}$$

gdzie g_j określa wagę statystyczną, E_j – energię wzbudzenia stanu j, k – stałą Boltzmanna, T – temperaturę (w kelwinach) a Z(T) reprezentuje względną populację wszystkich innych stanów w atomie zgodnie z zależnością [4]:

$$Z(T) = \sum_{i=0}^{\infty} g_i e^{\left(\frac{-E_i}{kT}\right)}$$

Dla względnie „chłodnych" źródeł plazmy (tj. o temperaturze T<3000 K) Z(T) w przybliżeniu równa się wadze statystycznej stanu podstawowego g_0, co pokazuje, że w plazmie nietermicznej większość atomów znajduje się w stanie podstawowym [4]. Samo przeprowadzenie atomu do stanu wzbudzonego nie jest jednak czynnikiem wystarczającym. Po wzbudzeniu musi on być w stanie ulec relaksacji energetycznej do stanu o niższej energii (w wielu przypadkach jest to powrót do stanu podstawowego, a emitowana w takim momencie linia emisyjna jest nazywana linią rezonansową) [4].

3.2. Parametry fizykochemiczne i charakterystyka zimnej plazmy

Plazmę definiuje się jako zjonizowany gaz, makroskopowo elektrycznie obojętny [5], w którego skład wchodzą elektrony, dodatnio i ujemnie naładowane jony, rodniki, stany wzbudzone cząstek [6-8]. Obecnie szacuje się, że ponad 99% materii we Wszechświecie znajduje się w stanie plazmy. Na Ziemi występuje ona naturalnie pod postacią takich zjawisk jak zorza polarna i pioruny. Dlatego, by móc korzystać z jej unikalnych właściwości fizykochemicznych, konieczne jest jej sztuczne generowanie [5]. Pierwsze eksperymenty

laboratoryjne z plazmą (zwaną bardzo często „czwartym stanem skupienia materii") opisane zostały przez Williama Crookes'a w roku 1879 [9]. Od tamtego czasu zainteresowanie plazmą stale rośnie. Początkowo plazmę stosowano głownie do celów technicznych i przemysłowych, tj. spawanie, konstrukcja lamp fluorescencyjnych czy też produkcja podzespołów elektronicznych [5]. Następnie, w naukach chemicznych, plazmę zaczęto stosować jako katalizator w reakcjach utleniania lotnych związków organicznych tj. benzen, toluen, cykloheksan [10], syntezy amoniaku i metanolu [10], do syntezy nanocząstek [11, 12], do modyfikacji powierzchni materiałów tj. drewno [13, 14], włókna tekstylne [15] czy też polimery i tworzywa sztuczne [13, 16]. Istotnym aspektem zastosowań plazmy jest również medycyna [13, 17-20], rolnictwo [13], przetwórstwo i poprawa trwałości żywności [13, 21, 22] oraz ochrona środowiska [23, 24]. Plazma znalazła również zastosowanie w chemii analitycznej jako źródło wzbudzenia i jonizacji, co znacząco przyczyniło się do rozwoju metod analitycznych odpowiednio bazujących na OES [5] jak i MS.

Zimną plazmą atmosferyczną określa się elektrycznie obojętny, słabo zjonizowany gaz znajdujący się w stanie nierównowagi termodynamicznej. Oznacza to, że temperatura elektronów jest znacznie wyższa niż temperatura rotacyjna (gazu) [25]. Mimo braku równowagi termodynamicznej, zimna plazma atmosferyczna stanowi w dalszym ciągu bogate źródło wysokoenergetycznych i wysoce reaktywnych cząstek tj. jonów czy rodników, pozwalając na wzbudzanie wprowadzanych do niej atomów [5, 6], przy jednocześnie dużo niższym poborze mocy w porównaniu do plazm termicznych. Niższa temperatura oraz niższa wymagana moc pozwalają na konstruowanie niewielkich (w tym miniaturowych) źródeł zimnej plazmy atmosferycznej, które dzięki swej kompaktowości, nie wymagają stosowania skomplikowanych systemów odprowadzania ciepła i mogą być z powodzeniem integrowane w przenośnych, zasilanych bateryjnie, systemach analitycznych [5, 26, 27]. Plazmy o wielkości 1 mm lub poniżej definiuje się jako mikroplazmy. Pomimo niewielkich rozmiarów plazmy tego rodzaju pozwalają na efektywną atomizacją jak i wzbudzenie próbek.

3.3. Diagnostyka źródeł plazmy

Aby móc porównać między sobą różne źródła zimnej plazmy atmosferycznej należy przyjąć istotne dla analizy pierwiastkowej punkty odniesienia, które można w przypadku każdego źródła zmierzyć lub określić w postaci parametrów fizykochemicznych. Do najważniejszych parametrów fizykochemicznych należą temperatury optyczne (rotacyjne, wzbudzenia, oscylacyjne, elektronów) oraz gęstość elektronowa. Wyznaczanie takich parametrów można określić jako diagnostykę źródeł plazmy, którą stosuje się również w celu

optymalizacji pracy systemów plazmowych, walidacji modeli kinetycznych oraz określenia przebiegu procesów w niej zachodzących (tj. wzbudzenie, jonizacja) [25]. Podstawowym narzędziem diagnostycznym jest optyczny spektrometr emisyjny, ponieważ pozwala on na nieinwazyjne badanie plazmy bez zakłócania jej stanu [25].

Za istotne parametry diagnostyczne źródeł zimnej plazmy atmosferycznej przyjmuje się:

- Temperaturę rotacyjną (T_{rot}) - w przypadku zimnych plazm atmosferycznych jest ona zbliżona do temperatury kinetycznej gazu plazmowego [25, 28]. Szacuje się ją poprzez dopasowanie teoretycznych pasm molekularnych (np. cząsteczek OH, N_2) do widm emisyjnych tych cząsteczek rejestrowanych doświadczalnie [25, 26]
- Temperaturę oscylacyjną (T_{vib}) – pozwalającą na określenie stopnia wzbudzenia oscylacyjnego cząsteczek (tj. N_2, OH,), co stanowi istotny parametr plazmy nietermicznej [25]. Wyznacza się ją podobnie do temperatury rotacyjnej.
- Temperaturę wzbudzenia elektronów (T_{exc}) – określaną mianem temperatury wzbudzenia, stanowiącą odzwierciedlenie energii elektronów obecnych w obszarze plazmy oraz ich zdolności do wzbudzania innych obecnych w niej cząstek [25, 29]. Wyznacza się ją na podstawie stosunku intensywności emisji linii spektralnych (najczęściej są to linie atomu wodoru z serii Balmera – Hα i Hβ), przy założeniu LTE korzystając z rozkładu Boltzmanna [4, 25].
- Gęstość elektronową (n_e) – określająca liczbę wolnych elektronów w jednostce objętości. Parametr ten wiąże się z występowaniem procesów zderzeniowych w plazmie, które są kluczowe w kontekście wprowadzania atomów w stan wzbudzony [5, 25]. Najczęściej wyznacza się ją poprzez wyznaczenie poszerzenia Starka linii atomowych H z serii Balmera, lub analizując procesy jonizacji (na podstawie równania Sahy) [25, 26].

3.4. Rodzaje źródeł wzbudzenia w spektrometrii emisyjnej

Źródła wzbudzenia, zwane również źródłami emisji atomowej (jonowej), poza wzbudzeniem jak największej liczby linii atomowych, interesujących pod kątem analitycznym pierwiastków, często pomagają również w atomizacji próbki [29]. Źródło takie powinno być w stanie nie tylko wzbudzić wszystkie oczekiwane stany energetyczne w pierwiastku, ale także robić to w sposób powtarzalny i odtwarzalny. Do tego celu najczęściej stosuje się różnego rodzaju plazmy, taką jak np. plazmę sprzężoną indukcyjnie (ICP) [5, 30, 31], plazmę mikrofalową (MIP, *ang. Microwave Induced Plasma*) [5, 30], plazmę mikrofalową sprzężoną

objętościowo (CCMP, *ang. Capacitively Coupled Microwave Plasma*) [30], plazmę stałoprądową (DCP, *ang. Direct Current Plasma*), łuk elektryczny [30] oraz wyładowanie jarzeniowe (GD, ang. *Glow* Discharge) i barierowe (DBD) [5]. Poza plazmą jako źródło atomizacji wzbudzenia stosuje się również płomień palnika gazowego. Jak wspomniano, poza wyżej wymienionymi plazmami, coraz częściej stosuje się plazmy zminiaturyzowane oraz zimne plazmy atmosferyczne. Do najczęściej wykorzystywanych mikroplazm zalicza się:

- **Wyładowanie jarzeniowe generowane pod ciśnieniem atmosferycznym** (APGD, *ang. Atmospheric Pressure Glow Discharge*) [6, 29], które w zależności od polaryzacji elektrod oraz stanu skupienia wprowadzanej próbki można podzielić na:
    - zmiennoprądowe APGD, w którym ciekła elektroda pełni naprzemiennie funkcję anody i katody (FLE, ang. *Flowing Liquid Electrode*) [6],
    - stałoprądowe APGD, w którym ciekła elektroda pełni rolę anody (FLA, ang. *Flowing Liquid Anode*) [6, 29],
    - stałoprądowe APGD, w którym wprowadzana do systemu ciecz pełni rolę katody (FLC, ang. *Flowing Liquid Cathode*) [6, 29],
    - APGD z próbkowaniem cieczy, miniaturowy system, w którym wyładowanie zachodzi między stalową kapilarą a metalową elektrodą (LS, ang. *Liquid Sampling*) [27],
    - zmiennoprądowe APGD, w którym wyładowanie zachodzi pomiędzy stałą elektrodą a kroplą roztworu (SDLE, ang. *Single Drop Liquid Electrode*) [6],
    - stałoprądowe APGD, w którym wyładowanie zachodzi pomiędzy stałą elektrodą a kroplą roztworu stanowiącą anodę (SDLA, ang. *Single Drop Liquid Anode*) [6].
- **Wyładowanie barierowe** (DBD, ang. *Dielectric Barrier Discharge*) – wyładowanie charakteryzujące się obecnością co najmniej jednej warstwy dielektryka między elektrodami, co chroni elektrodę przed erozją a próbkę przed zanieczyszczeniami pochodzącymi z elektrody [5, 6],
- **Mikrowyładowanie w katodzie wnękowej** (MHCD, ang. *Microhollow Cathode Discharge*) – wyładowanie generowane pomiędzy oddzielonymi izolatorem elektrodami o grubości warstwy poniżej 150 µm we wnęce o średnicy poniżej 500 µm [5],
- **Miniaturowa plazma sprzężona objętościowo** (CCMP) [5, 27] – generowana między dwiema elektrodami oddzielonymi warstwami dielektryka,

- **Miniaturowa plazma sprzężona indukcyjnie (**mICP, ang. *miniature Inductively Coupled Plasma*) [5, 27] – ICP w znacząco pomniejszonej skali,
- **Plazma mikropaskowa** [5, 27] (MSP, ang. *Microstrip Plasma*) – mikrofalowa plazma generowana na chipie z wykorzystaniem technologii mikropaskowej.

W niniejszej pracy konstruowane systemy bazowały na różnych rodzajach wyładowania jarzeniowego. Dokładne różnice i podobieństwa zostaną opisane w dalszej części rozprawy.

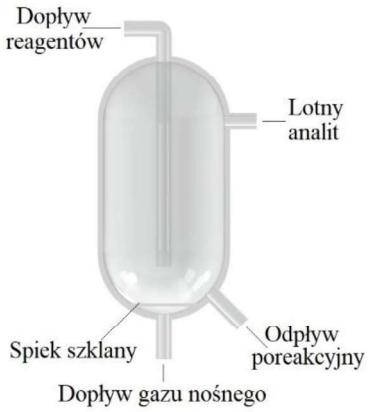
3.5. Ogólna budowa plazmowego układu OES

System bazujący na OES składa się z pięciu głównych komponentów: układu wprowadzania próbki, źródła wzbudzenia, spektrometru, detektora oraz oprogramowania pozwalającego na zapisanie zarejestrowanego przez detektor sygnału [30]. Przedstawione wyżej elementy, ich rola oraz wiążące się z nimi ograniczenia konstrukcyjne zostaną omówione pojedynczo w kolejnych podrozdziałach.

W przypadku analizy próbek w formie lotnych indywiduów za pomocą OES system analityczny może składać się z następujących elementów: reaktora umożliwiającego wygenerowanie lotnych indywiduów, komory rozdzielającej fazę lotną próbki od fazy ciekłej (GLS, *ang. Gas-Liquid Separartor*), osuszacza (w celu usunięcia niewielkich ilości pary wodnej) komory wyładowczej, układu sterującego przepływem gazu plazmowego, układu pomiarowego (wyposażonego w detektor promieniowania) i układu optycznego [30]. Każdy z tych komponentów wpływa na końcowe parametry systemu analitycznego, przez co istotne jest dokładne zrozumienie roli, jaką każdy z nich pełni w końcowej konstrukcji.

W przypadku, gdy do plazmy zostanie wprowadzona próbka lotna, występująca pierwotnie w roztworze wodnym, istotne jest zastosowanie odpowiedniego osuszacza, tj. pasywnego elementu umożliwiającego usunięcie z wprowadzanej do plazmy materii resztek rozpuszczalnika. Zabieg taki pozwala na osiąganie wyższych precyzji oraz niższych granic wykrywalności (DL, *ang. Detection Limit*) oznaczanych pierwiastków, ponieważ energia plazmy nie jest dzięki temu spożytkowana na interakcję z cząsteczkami tego rozpuszczalnika [6, 27]. Jest to szczególnie istotne w przypadku mikroplazm, ponieważ nawet niewielka ilość pary wodnej w komorze wyładowczej jest w stanie znacząco wpłynąć na stabilność wyładowania. Do najczęściej stosowanych układów należą szklane spirale (kondensatory), kolumny separacyjne oraz „suszki" chemiczne, np. rurki wypełnione selektywnym sorbentem, przez które przepuszcza się próbkę opuszczającą GLS [6, 29].

GLS oraz opisane powyżej układy suszące stosuje się w przypadku, gdy żadna z elektrod nie jest ciekła, tzn. by uniemożliwić wprowadzenie cieczy do komory wyładowczej. Element ten często może pełnić rolę reaktora chemicznego, w którym miesza się analizowaną próbkę z odpowiednimi reagentami w celu ulotnienia z niej interesujących nas analitów. Jak w przypadku komór wyładowczych, GLS może przybierać różne bardziej i mniej skomplikowane formy. Najczęściej jest to niewielka kwarcowa komora z kilkoma dopływami (gazu, próbki, reagentów) oraz z odpływami (osobno dla analitu oraz mieszaniny poreakcyjnej). Przykładowy GLS, podobny do zastosowanego w pracy 1, przedstawia Rys. 2.

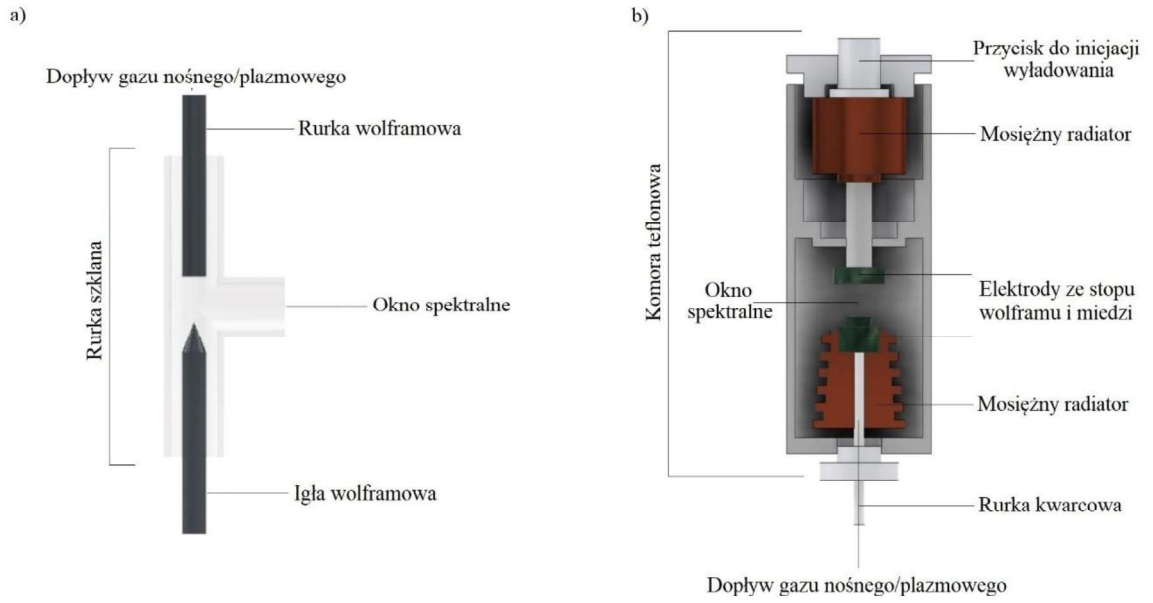


Rys. 2. Przykładowy układ GLS składający się z kwarcowego szczelnego reaktora wyposażonego w 2 dopływy i 2 odpływy oraz spiek szklany stabilizujący przepływ gazu oraz zapobiegający przedostawaniu się cieczy do przyłącza gazowego. *Źródło Rysunku: opracowanie własne.*

Układ wprowadzania próbki do komory GLS stanowi system wężyków, pomp i zaworów, służących do precyzyjnego mieszania reagentów i dostarczania ich do GLS w odpowiednim tempie i proporcji. Długość takiego układu oraz średnica stosowanych węży są istotnymi parametrami, ponieważ im są te wartości większe, tym większa jest tzw. „objętość martwa" całego systemu i zwiększa się tym samym minimalna wymagana ilość próbki analitycznej potrzebnej do przeprowadzenia analizy. Zwiększenie drogi, którą muszą pokonać reagenty pozwala z kolei na ich lepsze wymieszanie oraz umożliwia poddanie ich dodatkowemu napromieniowaniu. Jest to bardzo istotne np. w przypadku fotochemicznego generowania lotnych par (omawianego w dalszej części rozprawy doktorskiej) lub wtedy, gdy reakcja chemiczna zachodzi już w trakcie transportu reagentów (Praca 1). Znalezienie odpowiedniego balansu pomiędzy tymi parametrami pozwala na poprawę powtarzalności i odtwarzalności pomiarów

Komora wyładowcza jest elementem konstrukcyjnym w którym inicjowana jest plazma. W zależności od rodzaju zastosowanych elektrod, mocy generatora plazmowego, stanu

skupienia analitu oraz konieczności (lub jej braku) wprowadzania dodatkowych strumieni gazów wspomagających, komory wyładowcze znacząco różnią się między sobą. Mogą być one skrajnie nieskomplikowane (jak np. komora zastosowana w Pracy 1, składająca się z metalowej rurki, kawałka drutu i szklanej probówki, Rys. 3a) lub bardziej zaawanasowane (np. zastosowana w pracy 2 komora teflonowa z wymiennymi elektrodami, radiatorem, możliwością precyzyjnej regulacji odległości międzyelektrodowej oraz mechanizmem ułatwiającym zainicjowanie wyładowania (Rys. 3b).



Rys. 3. Przykładowe komory plazmowe i różnice w ich konstrukcji. a) komora szklana składająca się z 2 wolframowych elektrod (rurki oraz drutu/igły), podobna do zastosowanej *w pracy 1*, b) przykład bardziej zaawansowanej komory, pozwalającej na efektywne odprowadzanie ciepła oraz wysoką odtwarzalność i precyzję w przypadku jej demontażu i ponownego montażu, podobna do zastosowanej *w pracy 2*. *Źródło Rysunku: opracowanie własne.*

Rolę generatora plazmy, w zależności od rodzaju generowanego wyładowania, najczęściej pełni wysokonapięciowy zasilacz prądu stałego, zmiennego lub przemiennego. Napięcie pracy waha się od kilkuset V do kilkunastu kV, natężenie prądu w takich układach zazwyczaj nie przekracza od kilkudziesięciu do kilkuset mA. Do sterowania przepływem gazów stosuje się elektroniczne programowalne zawory, umożliwiające bardzo precyzyjne określenie przepływu gazu lub dokładne proporcje mieszania różnych gazów, w metodach na tym bazujących.

Układem pomiarowym w OES najczęściej jest wysokorozdzielczy spektrometr emisyjny, wyposażony w fotopowielacz (PMT, *ang. Photomultiplier*) [30, 32, 33], detektor z matrycą liniową (CCD, *ang. Charge Coupled Device*) [4, 30] albo wtryskową (CID, ang.

Charge Injection Device) [30] lub detektor liniowy oparty na technologii komplementarnych półprzewodników tlenkowych (CMOS, *ang. Complementary Metal Oxide Semiconductor*) [25]. Rolą detektora jest przetworzenie sygnału optycznego na impulsy elektryczne, które z pomocą spektrometru oraz odpowiedniego oprogramowania pozwalają na rejestrację widma emisyjnego. Rolą układu optycznego jest precyzyjne dostarczenie impulsów promieniowania ze źródła plazmy do detektora oraz zapewnienie odpowiednio wysokiej rozdzielczości.

3.6. Charakterystyka widm emisyjnych

Na widmo atomowe w APGD-OES składają się głównie linie atomowe pochodzące z próbki analitycznej oraz niewielka liczba linii jonowych (w przypadku pierwiastków alkalicznych) [29]. Widmo również często charakteryzuje niewielki poziom tła, utrzymujący się zwykle na stałym poziomie [29]. Poza liniami, na widmie emisyjnym często zaobserwować można pasma molekularne pochodzące ze składowych gazu plazmowego, próbki lub powietrza atmosferycznego, tj. OH, N_2, NO [29], CO, czy C_2 [25]. Pasma te mogą być źródłem interferencji spektralnych, ale mogą też służyć do diagnostyki systemu (jak opisano w punkcie 3.3). Najintensywniejsze linie emisyjne powstają najczęściej w wyniku przejścia atomu ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego i są to tzw. linie rezonansowe [4]. Największa dostępna baza linii atomowych różnych pierwiastków jest tworzona i udostępniana przez NIST [34]. W teorii linie atomowe są niemal nieskończenie wąskie (zwykle szerokość takiej linii sięga rzędu 0,00001 nm) [4], jednak w praktyce rejestruje się linie o kilka rzędów szersze. Na poszerzenie linii spektralnych ma wpływ wiele czynników, z których najważniejsze opisywane są przez:

- Efekt Dopplera, wynikający z ruchu termicznego atomów [4],
- Efekt Starka, wynikający z wpływu oddziaływania jonów i elektronów ze sobą sąsiadujących oraz z zewnętrznym polem elektrycznym [4],
- Efekt Zeemana, wynikający z interakcji cząsteczek i jonów z zewnętrznym polem magnetycznym [4],
- Efekt Van der Waalsa, wynikający z oddziaływań międzycząsteczkowych [25],
- Efekt ciśnieniowy, związany z ciśnieniem gazu
- Poszerzenie aparaturowe, będące stałą wartością wynikającą z rozdzielczości aparatury pomiarowej [25].

4. Wprowadzanie próbek analitycznych do plazmy

Etap wprowadzania próbek do układów pomiarowych jest krytycznym elementem analizy, mającym bezpośredni wpływ na czułość, precyzję oraz granicę wykrywalności i oznaczalności danej metody [6, 30]. Wybór techniki wprowadzania próbek zależy w głównej mierze od stanu skupienia próbki, składu matrycy oraz wymaganej wydajności transportu analitu. Jednym z głównych wyzwań dla plazm o niskiej mocy jest wytrzymałość plazmy na wprowadzany rozpuszczalnik (np. woda w formie aerozolu, para wodna, itd.). Para wodna dostająca się do obszaru wyładowania powoduje miejscowe ochładzania plazmy i w skrajnych przypadkach może prowadzić do całkowitego jej wygaszenia [27, 29, 30]. W zależności od analizowanego pierwiastka oraz matrycy próbki, na widmie analitycznym mogą pojawić się różnego rodzaju interferencje spektralne. Z tego powodu dobór odpowiedniej techniki wprowadzania próbki do obszaru wyładowania jest bardzo istotny [27]. Wiodące w tym celu są techniki chemicznego i fotochemicznego generowania par oraz techniki pneumatyczne, termiczne bądź też plazmowe, bazujące na bezpośredniej interakcji plazmy i analizowanego roztworu (systemy z ciekłą elektrodą) [6, 27, 29].

4.1. Generowanie par

Jedną z najpowszechniejszych metod pozwalających na wysoce wydajne i efektywne transportowanie analitów do plazmy jest nietermiczne generowanie lotnych indywiduów oznaczanych pierwiastków, określane w literaturze jako generowanie par [6, 26, 27, 29]. Technika ta stanowi dobrą alternatywę dla uprzednio stosowanego rozpylania pneumatycznego z użyciem rozpylaczy [35, 36]. Proces ten polega na chemicznym lub fotochemicznym przekształceniu znajdujących się w roztworze jonów lub atomów analizowanego pierwiastka w jego lotne gazowe formy, tj. pary atomowe lub wodorki oraz związki alkilowe lub karbonylowe [35]. Kluczową zaletą metody jest jej blisko stuprocentowa wydajność transportu analitu, pozwalająca także na skuteczne wydzielenie go z matrycy próbki, co znacząco wpływa na czułość pomiaru i pozwala osiągać bardzo niskie granice wykrywalności [6, 35, 37].

4.1.1 Chemiczne generowanie par

Chemiczne generowanie par (CVG, *ang. Chemical Vapor Generation*) lub w przypadku niektórych pierwiastków, tj. As, Ge, Pb, Sb, Se czy Sn, generowanie wodorków (HG, *ang. Hydride Generation*) [29] lub Hg, Cd generowanie zimnych par to metody wykorzystujące reakcje w fazie ciekłej w obecności bardzo silnych reduktorów chemicznych (najczęściej $NaBH_4$ lub $SnCl_2$) w środowisku kwasowym [6, 7, 38]. Metoda ta jest niestety podatna na

interferencje chemiczne pochodzące od jonów metali przejściowych [6, 7, 39]. Warto wspomnieć też, że stabilność stosowanych w niej odczynników redukujących jest dość niska.

4.1.2. Fotochemiczne generowanie par

Fotochemiczne generowanie par (PCVG, *ang. Photo-Chemical Vapor Generation*) opiera się na zastosowaniu promieniowania z zakresu UV w obecności małocząsteczkowego związku organicznego (LMWOC, *ang. Low Molecular Weight Organic Compound*) jakim mogą być np. niskocząsteczkowe kwasy karboksylowe lub alkohole. W wyniku fotolizy takiego związku powstają reaktywne wolne rodniki o silnym potencjale redukującym (np. H, CO) , zdolne do przeprowadzenia jonów lub też atomów metali do ich lotnych postaci [35, 38, 40]. Przez brak konieczności zastosowania silnych chemicznych reduktorów, fotochemiczne generowanie par uważa się za technikę bliższą zielonej chemii. PCVG jest bardziej odporne na interferencje od jonów metali przejściowych niż CVG [35].

4.1.3. Inne techniki generowania par

Nieco rzadziej stosowane alternatywne techniki generowania par obejmują:

- Generowanie par za pomocą plazm atmosferycznych (tj. APGD, DBD), w której proces redukcji zachodzi na granicy faz pomiędzy plazmą a wprowadzaną do niej cieczą. Dzięki obecności rodników oraz solwatowanych elektronów redukcja zachodzi bez konieczności udziału dodatkowych chemicznych reduktorów [6, 41],
- Ultradźwiękowe generowanie par (energia wymagana do tworzenia rodników przenoszona jest w postaci ultradźwięków) [7, 42],
- Elektrochemiczne generowanie par (czynnikiem redukującym są elektrony emitowane z katody) [43],
- Chelatację (analit znajdujący się w roztworze poddawany jest reakcji z odczynnikiem chelatującym, w wyniku której powstają lotne i termicznie stabilne chelaty) [41].

4.2. Metody pneumatyczne

Metody pneumatyczne są to nietermiczne metody bazujące na wytworzeniu aerozolu analizowanej próbki. Do najczęściej stosowanych należą rozpylacze pneumatyczne i ultradźwiękowe. Rozpylanie pneumatyczne (PN, ang. *Pneumatic Nebulizer*) z użyciem rozpylaczy jest bardzo powszechną metodą wprowadzania próbek ciekłych ze względu na prostotę budowy i stosunkowo niskie koszty [30]. Niewątpliwą wadą tego rozwiązania jest

niestety bardzo niska wydajność (< 5 %) [44]. W przypadku rozpylania ultradźwiękowego, dzięki zastosowaniu drgań kryształu piezoelektrycznego możliwe jest generowanie aerozolu o bardzo małym rozmiarze kropel. Wpływa to na uzyskiwanie wyższych wydajności niż w przypadku PN, jednak kosztem droższego urządzenia [30].

4.3. Metody termiczne

W literaturze spotkać można również szereg metod termicznych, polegających na gwałtownym odparowaniu próbki. Należą do nich między innymi odparowanie elektrotermiczne (ETV, *ang. Electro-Thermal Vaporization*), stosujące energię elektryczną do bardzo szybkiego ogrzania i odparowania próbki, oraz ablację laserową (LA, *ang. Laser Ablation*), wykorzystującą wiązkę lasera do odparowania materiału z powierzchni próbki stałej lub ciekłej [31]. Metody termiczne można również stosować w kombinacji z innymi metodami (np. CVG) w celu akumulacji a później nagłego uwolnienia analitu.

4.4. Metody oparte na wyładowaniach jarzeniowych generowanych w kontakcie z ciekłą elektrodą

Istotną rolę w oznaczaniu pierwiastków metodami bazującymi na zastosowaniu zimnej plazmy atmosferycznej pełnią systemy, w których próbka w postaci ciekłej ma bezpośredni kontakt z generowanym wyładowaniem. Są to m.in. wspomniane wcześniej układy przepływowe, tj. FLE, FLA i FLC oraz układy okresowe, tj. SDLE, SDLA i LS.

Systemy z ciekłą elektrodą zaczęły zyskiwać popularność od końca XX wieku [29], kiedy to Cserfalvi i Mezei opublikowali pracę o APGD generowanym w kontakcie z cieczą pełniącą rolę katody. Wyładowanie w kontakcie z cieczą może utrzymywać się w powietrzu atmosferycznym bez konieczności stosowania żadnych dodatkowych gazów plazmowych [45]. Transport analitu z próbki do obszaru wyładowania następuje, wskutek tego wyładowania, co eliminuje dodatkowo konieczność stosowania innych metod wprowadzania próbki, tj. rozpylaczy czy komór mgielnych. Systemy te (początkowo FLC a później jeszcze FLA i FLE) okazały się obiecującymi i konkurencyjnymi dla ICP źródłami wzbudzenia, co przy braku konieczności używania gazów plazmowych i znacząco niższym poborze prądu [29] przyczyniło się do postępu w tworzeniu alternatywnych, miniaturowych systemów bazujących na OES. Przez wzgląd na różną polaryzację elektrod, mechanizmy zachodzące w tych systemach również nie są sobie tożsame. W przypadku FLC powierzchnia roztworu pełniącego rolę katody jest bombardowana przez jony dodatnie, co powoduje rozpylanie i odparowanie termiczne kropel roztworu próbki analitycznej i tym samym transport analitu do obszaru

wyładowania [46-48]. W przypadku polaryzacji FLA, powierzchnia próbki bombardowana jest przez elektrony, które są zbyt lekkie by móc ją rozpylić [29, 46]. Przyjmuje się, że w tej konfiguracji anality uwalniane są w postaci lotnych indywiduów powstających wskutek reakcji elektrochemicznych na powierzchni styku plazmy z próbką [46]. W przypadku FLE obydwa procesy zachodzą naprzemiennie. Zjawisko to jest badane pod kątem jego przydatności w systemach analitycznych, ale cieszy się ono znacznie mniejszym zainteresowaniem środowiska naukowego w porównaniu do FLC i FLA [46]. Systemy okresowe (LS, SDLA, SDLE) cechuje dodatkowo większa złożoność konstrukcyjna, bardzo krótki czas pomiaru oraz małe zużycie analitu [6, 27, 29].

Na efektywność (LOD, SBR) oznaczania pierwiastków z użyciem wyżej wspomnianych systemów przepływowych ma wpływ szereg czynników i parametrów, z których za najistotniejsze [29] uważa się:

- Napięcie wyładowania,
- Natężenie prądu wyładowania,
- Natężenie przepływu próbki analitycznej,
- pH próbki analitycznej,
- Rodzaj kwasu zastosowany do otrzymania pożądanego pH próbki,
- Odległość międzyelektrodowa,
- Natężenie przepływu oraz rodzaj gazu pomocniczego (w systemach taki gaz wykorzystujących),
- Stężenie i rodzaj LMWOC (o ile są stosowane),
- Napięcie powierzchniowe roztworu próbki analitycznej (modyfikowane za pomocą surfaktantów),
- Rodzaj i stężenie reduktora w przypadku systemów bazujących dodatkowo na CVG.

Niewątpliwą zaletą stosowanych układów jest brak konieczności wydzielania analitu z próbki przed jej wprowadzeniem do plazmy oraz możliwość oznaczania wielu pierwiastków równocześnie. Niestety zastosowanie ich wiąże się z szeregiem niedogodności i czynników negatywnie wpływających na LOD oraz precyzję. Kluczowym problemem są pulsacje roztworu spowodowane działaniem pompy perystaltycznej. W metodach tych również istotną rolę pełnią efekty matrycowe, duża ilość pary wodnej w obszarze wyładowania, konieczność stosowania komór pozwalających na odprowadzenie roztworu poplazmowego oraz osadzanie się na powierzchni elektrod soli związków obecnych w próbce [29].

4.5. Podsumowanie metod wprowadzania próbki

Każda z wymienionych powyżej metod tj. generowanie par, metody pneumatyczne i termiczne oraz metody bazujące na wyładowaniach w kontakcie z ciekłą elektrodą, charakteryzuje się pewnymi wadami i zaletami, oraz stosowana być może ze względu na rodzaj wprowadzanej próbki lub charakter matrycy. Zestawienie metod wraz z ich cechami charakterystycznymi zostało przedstawione w Tabeli 1.

Tabela 1. Porównanie metod wprowadzania próbek analitycznych.

Metoda wprowadzania	Zalety	Wady	Referencje
Chemiczne generowanie par i wodorków (CVG i HG)	Wydajność zbliżona do 100%, skuteczne oddzielenie analitu od matrycy	Ograniczony zakres oznaczanych analitów, silne interferencje od metali przejściowych, konieczność stosowania silnych reduktorów chemicznych	[6, 7, 29, 39]
Fotochemiczne generowanie par (PVG)	Bardzo wysoka wydajność (porównywalna z CVG), mniejsza ilość generowanego wodoru niż w CVG, brak silnych nieorganicznych reduktorów	Ograniczony zakres analitów, konieczność naświetlania próbki wydłuża czas analizy	[35, 38, 40]
Rozpylanie pneumatyczne (PN)	Proste w obsłudze, można stosować dla większości analitów	Wydajność transportu zwykle poniżej 5%, wrażliwe na lepkość roztworu, ryzyko zatykania kapilar wymusza pracę na rozcieńczonych roztworach	[30, 44]
Rozpylanie ultradźwiękowe (USN)	Wyższa wydajność niż w PN, można stosować dla większości analitów	Skomplikowana konstrukcja, generuje dużo pary wodnej którą należy usuwać, aby nie chłodziła plazmy	[30]
Odparowanie elektrotermiczne (ETV)	Wyższa wydajność niż metody pneumatyczne, możliwość pracy z bardzo	Wysokie koszty	[31]

	niewielką ilością analitu oraz z zawiesinami		
Ablacja laserowa (LA)	Możliwość analizy próbek stałych, ciekłych oraz powierzchni, brak konieczności dodatkowego przygotowania próbek	Metoda bardzo podatna na efekty matrycowe, wymaga odpowiednio dopasowanych wzorców o zbliżonej lub takiej samej matrycy	[31]
Metody oparte na wyładowaniach jarzeniowych z ciekłą elektrodą (FLE-APGD)	Możliwość oznaczania wielu pierwiastków jednocześnie, dobrze skalowalne (możliwość miniaturyzacji)	Konieczność kontroli przewodnictwa i pH analizowanego roztworu, pulsacje przepływu mogą powodować migotanie plazmy	[6, 29]

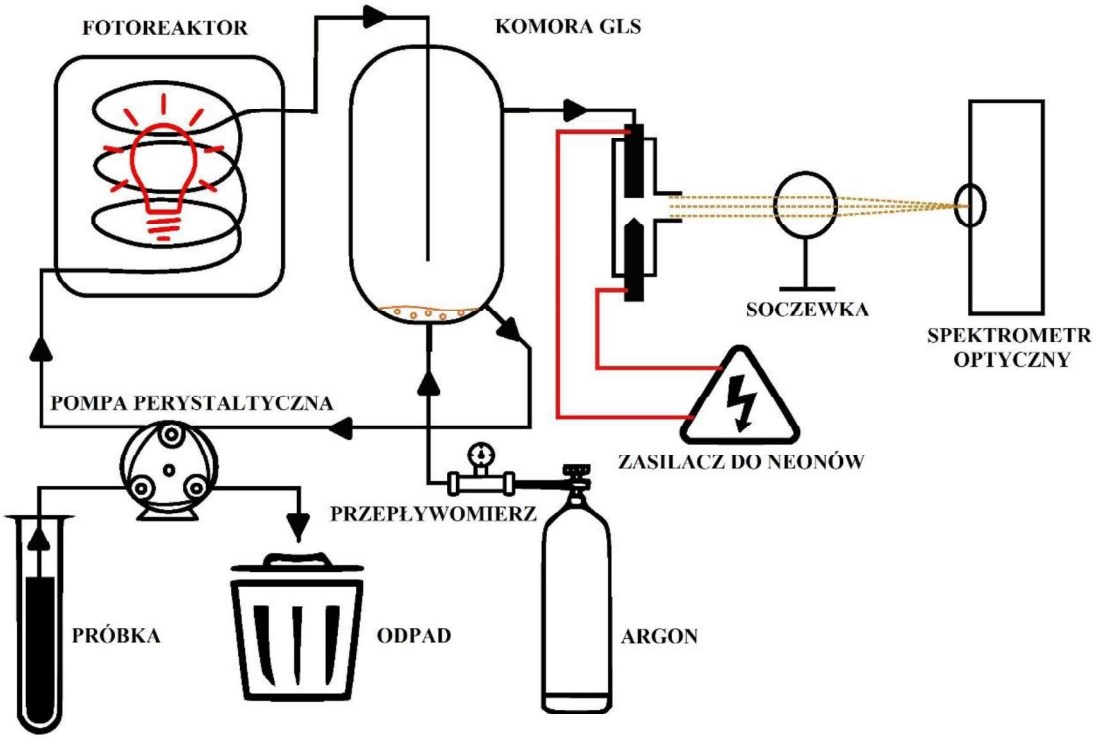
W realizowanych przeze mnie pracach skoncentrowano się na metodach CVG, HG i PVG ze względu na ich wysoką wydajność oraz selektywność.

5. Omówienie publikacji

5.1. Publikacja 1: Mikroplazmowy układ do oznaczania rtęci z użyciem fotochemicznego generowania lotnych par

Tymoteusz Kliś, Paweł Pohl, Anna Dzimitrowicz, Piotr Jamróz, *A miniaturized microplasma excitation source coupled with photochemically induced volatile species generation as a cost-effective tool for in situ mercury pollution analyses*, **J. Anal. At. Spectrom.,** 2024, 39, 2982

Pierwsze badania, realizowane w ramach rozprawy doktorskiej, dotyczyły konstrukcji mikroplazmowego systemu PCVG bazującego na niedrogim (ok. 30 PLN), komercyjnym zasilaczu do neonów, o mocy nieprzekraczającej 10 W. Zasilacz ten pełnił rolę generatora zimnej plazmy atmosferycznej typu APGD. Stosowany układ reakcyjny (Rys. 4) składał się z: a) pompy perystaltycznej (ISM4312, Ismatec, USA), b) fotoreaktora wyposażonego w nieabsorbującą w zakresie UV kwarcową spiralę oraz żarówki UV (PURITEC HNS S 9W UVC, Osram, Niemcy), c) komory GLS separującej pary rtęci od mieszaniny poreakcyjnej, d) szklanej komory wyładowczej z elektrodami wolframowymi, e) zasilacza (Hongba HB-C04, Chiny) oraz e) aparatury pomiarowej – achromatycznej soczewki i optycznego spektrometru emisyjnego (Shamrock SR500, Andor, UK).



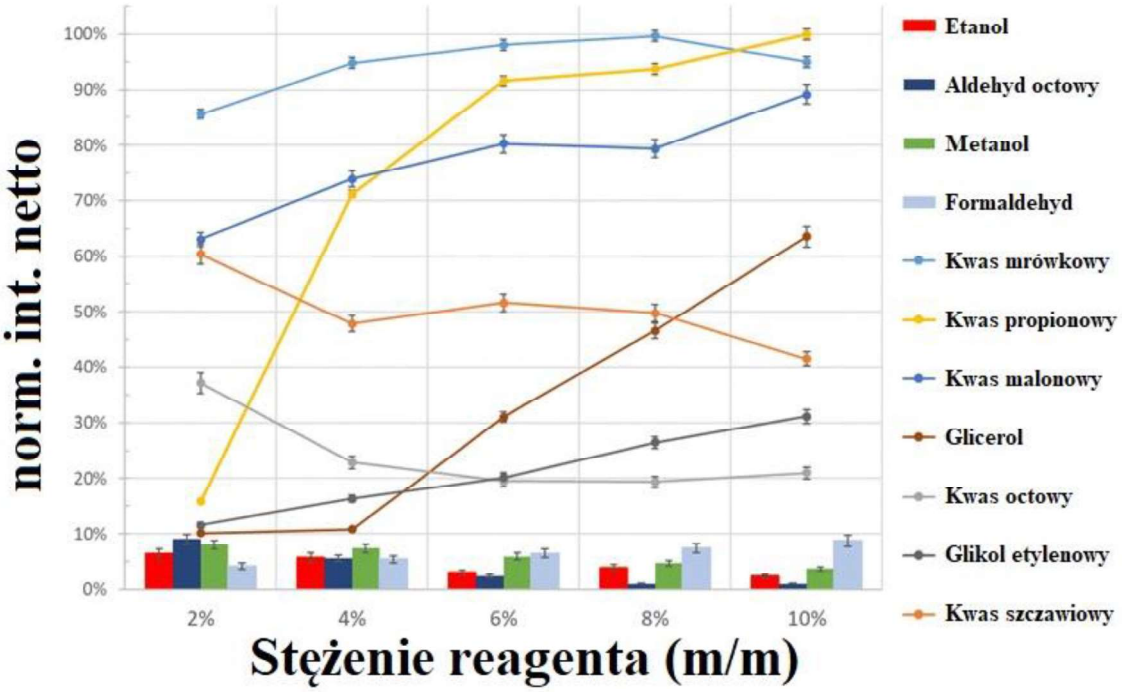
Rys. 4. Schemat układu reakcyjnego, wykorzystanego do realizacji prac badawczych, przedstawionych publikacji nr 1. *Źródło Rysunku: Publikacja 1, opracowanie własne.*

Do generowania lotnych par rtęci wykorzystano promieniowanie UV w połączeniu z dodatkiem LMWOC do analizowanej próbki. To podejście pozwalało na wyeliminowanie konieczności użycia silnych nieorganicznych reduktorów. W literaturze jako LMWOC stosowano różne związki organiczne, jednak najczęściej stosowanym był kwas mrówkowy [35, 40, 42, 49]. W realizowanych pracach badawczych zbadano w jaki sposób dodatek różnych związków wpływał na efektywność generowania lotnych par analitu, tym samym badając różne klasy związków organicznych tj. kwasy organiczne (kwas octowy, kwas mrówkowy, kwas propionowy, kwas szczawiowy, kwas malonowy), alkohole (metanol, etanol, glicerol, glikol etylenowy) oraz aldehydy (aldehyd octowy oraz formaldehyd) w stężeniach (m/m) w zakresie od 2% do 10%. Dokładne zestawienie wpływu dodatku związków na zmianę intensywności sygnału analitycznego przedstawia Rys. 5.

W przypadku użycia etanolu, metanolu oraz aldehydu octowego i formaldehydu znormalizowana intensywność netto sygnału analitycznego pochodzącego od Hg wynosiła mniej niż 10% we wszystkich badanych stężeniach tych związków. Co ciekawe, był to efekt zupełnie odwrotny do zaobserwowanego przez inny zespół badawczy (Jie Yu, et al. [49]) przy

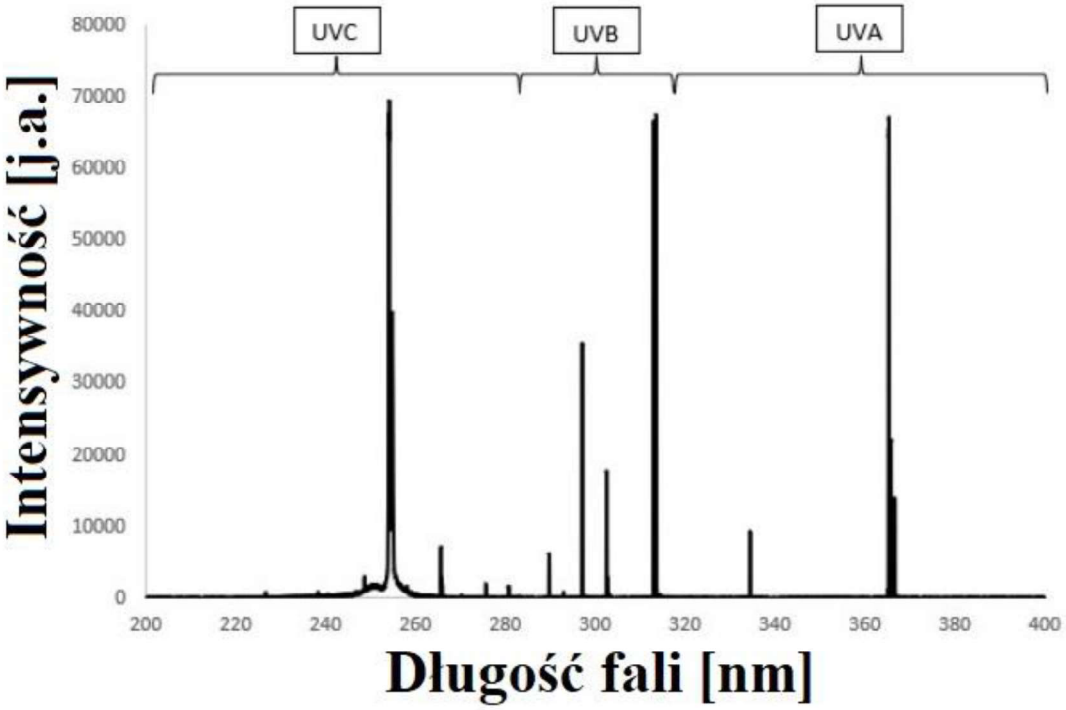
oznaczaniu Hg metodą FLC, gdzie dodatek metanolu i etanolu skutkował znacznym wzrostem obserwowanego sygnału analitycznego.

Poza wspomnianymi wyżej 4 związkami organicznymi (etanolem, metanolem, aldehydem octowym i formaldehydem) pozostałe związki (t.j. kwas octowy, kwas mrówkowy, kwas propionowy, kwas szczawiowy, kwas malonowy, glicerol, glikol etylenowy) znacząco wpływały na wzrost znormalizowanego wobec tła sygnału analitycznego. Najwyższe wzrosty zaobserwowano dla kwasu propionowego w stężeniu masowym 10% oraz porównywalnie dla kwasu mrówkowego w stężeniu masowym równym 8%. Przez wzgląd na otrzymane wyniki badań eksperymentalnych, w dalszej części badań zdecydowano się stosować związek o niższym wymaganym stężeniu – tj. 8% kwas mrówkowy.



Rys. 5. Wpływ poszczególnych LMWOC na względną intensywność netto sygnału analitycznego. *Źródło Rysunku: Publikacja 1, opracowanie własne.*

Jako źródło promieniowania UV wykorzystano lampę rteciową firmy OSRAM , której profil spektralny przedstawiono na Rys. 6. Jak można zauważyć, lampa emitowała promieniowanie w zakresach UV-A, UV-B oraz UV-C. Układ fotoreaktora składał się ze spirali kwarcowej wyłożonej od wewnątrz folią aluminiową. W centrum spirali zamocowano lampę, wokół której umieszczono nieabsorbującą we wspomnianych zakresach spektralnych kwarcową spiralę, przez którą płynęła mieszanina reakcyjna. Objętość spirali i prędkość przepływu próbki powodowała, że czas naświetlania danej porcji analitu wynosił ok. 20 s.



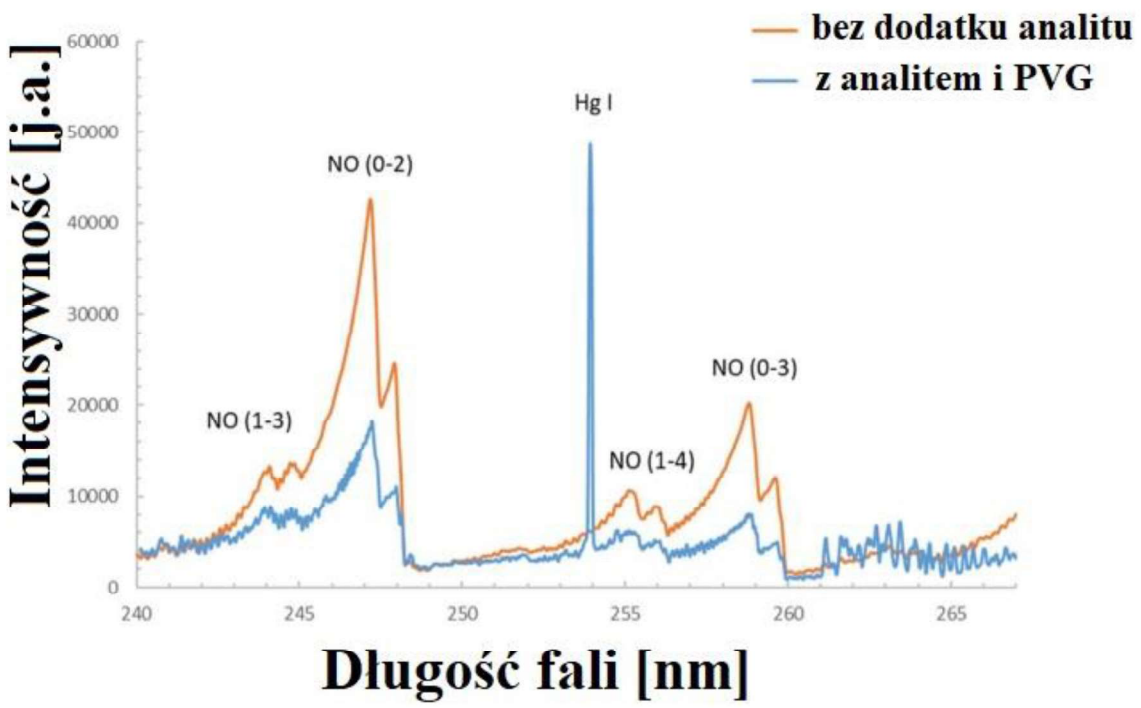
Rys 6. Widmo emisyjne żarówki UV w zakresie 200 – 400 nm. *Źródło Rysunku: SI Publikacja 1, opracowanie własne.*

Aby odseparować powstałe w wyniku naświetlania UV lotne pary rtęci od mieszaniny poreakcyjnej zastosowano prostą szklaną komorę GLS ze szklanym spiekiem, który przedmuchiwano argonem z dołu o natężeniu przepływu optymalizowanym w przedziale od 10 do 120 cm^3/min. Najbardziej optymalnym przepływem gazu było 20 cm^3/min. Komorę wyładowczą stanowiła rurka szklana, wewnątrz której umieszczono 2 elektrody wolframowe. Od góry umieszczono wnękową elektrodę o średnicy wewnętrznej 1,5 mm, przez którą analit wprowadzany był do plazmy, natomiast od dołu umieszczono ostrą elektrodę o średnicy 1 mm. Odległość między elektrodami stanowiła 1 mm. Takie ustawienie zapewniało stabilne wyładowanie oraz najwyższą powtarzalność pomiarów.

Odnośnie zasilacza, początkowo testowano różne dostępne generatory wysokiego napięcia. Interesujące i potencjalnie warte uwagi okazały się proste konstrukcje na bazie trafopowielaczy oraz cewek samochodowych. Niemniej przez wzgląd na dostępność i prostotę konstrukcji zdecydowano się na zastosowanie powszechnie dostępnego zasilacza do szyldów neonowych o napięciu pracy do 5 kV. Generował on podczas pracy całego systemu prąd zmienny o średniej mocy ok. 5 W.

Jako układ pomiarowy zastosowano achromatyczną soczewkę o ogniskowej f=60 oraz spektrometr optyczny z 10 μm szczeliną i siatką dyfrakcyjną posiadającą do 1800 rys/mm, wyposażony w kamerę CCD. Widmo rejestrowano przy 10-krotnej akumulacji i czasie

integracji wynoszącym 0,1 s. Przykładowe widmo bazowe bez analitu oraz widmo po wprowadzeniu analitu przedstawia Rys 7.



Rys. 7. Porównanie widma emisyjnego samej plazmy oraz plazmy po wprowadzeniu próbki analitycznej w przedziale 240 – 265 nm. *Źródło Rysunku: Publikacja 1, opracowanie własne.*

Dla systemu APGD oraz dla systemu APGD sprzężonego z PCVG wyznaczono takie parametry spektroskopowe jak temperatury rotacyjne (T_{rot}) cząsteczek OH i N_2, temperaturę oscylacyjną (T_{vib}) N_2, temperaturę wzbudzenia (T_{exc}) H, oraz gęstość elektronową (n_e). Wyznaczone wartości zostały przedstawione w Tabeli 2.

Tabela 2. Porównanie parametrów spektroskopowych samego układu mikroplazmowego z układem mikroplazmowym z PCVG.

	T_{rot} N_2 [K]	T_{rot} OH [K]	T_{vib} N_2 [K]	T_{exc} H [K]	$n_e x 10^{14}$ [cm^{-3}]
sam układ	810 ± 100	2490 ± 140	3810 ± 360	5400 ± 500	3.3 ± 0.2
układ z PCVG	1200 ± 100	3100 ± 90	4970 ± 640	4800 ± 500	2.8 ± 0.2

Jak można zaobserwować w Tabeli 2, zastosowanie PCVG przyczyniło się do wzrostu temperatury rotacyjnej cząsteczek N_2 i OH, oraz temperatury oscylacyjnej cząsteczki N_2. Prawdopodobnie spowodowane było to zwiększonym transportem pary wodnej do obszaru wyładowania. Sytuacja ta tłumaczyła by również nieznaczny spadek temperatury wzbudzenia oraz gęstości elektronowej – przedostające się do obszaru plazmy cząsteczki pary wodnej

obciążyły układ powodując jej osłabienie. Obserwowane wartości potwierdzają występowanie w obydwu systemach nierównowagi termodynamicznej. Gęstość elektronowa na poziomie ok. rząd niższym niż dla ICP [50] okazała się jednak wystarczająca do efektywnego wzbudzenia par Hg.

Na Rys. 7. można zaobserwować linie emisyjne Hg I o długości fali 253,7 nm i energii wzbudzenia 5,3 eV oraz wiele pasm tlenku azotu (NO) należących do systemu γ (przejścia $A^2\Sigma^+$ - $X^2\Pi$). Poza zaznaczonymi pasmami NO, w przypadku układu z PVG można na tym samym widmie dodatkowo zaobserwować sygnał pochodzący od cząsteczki OH (przejście 2-0 przy 262,2 nm), pojawiający się wskutek wprowadzania niewielkich ilości pary wodnej wraz z analitem do plazmy. Tak liczna obecność pasm NO na widmie emisyjnym wynika z faktu, iż układ był otwarty i wyładowanie było generowane w atmosferze powietrza. Warto zaznaczyć jednak, że zastosowanie PCVG wpłynęło w istotnym stopniu na wygaszanie wzbudzonych cząsteczek NO, tym samym częściowo redukując poziom tła w okolicy głównego pasma analitycznego.

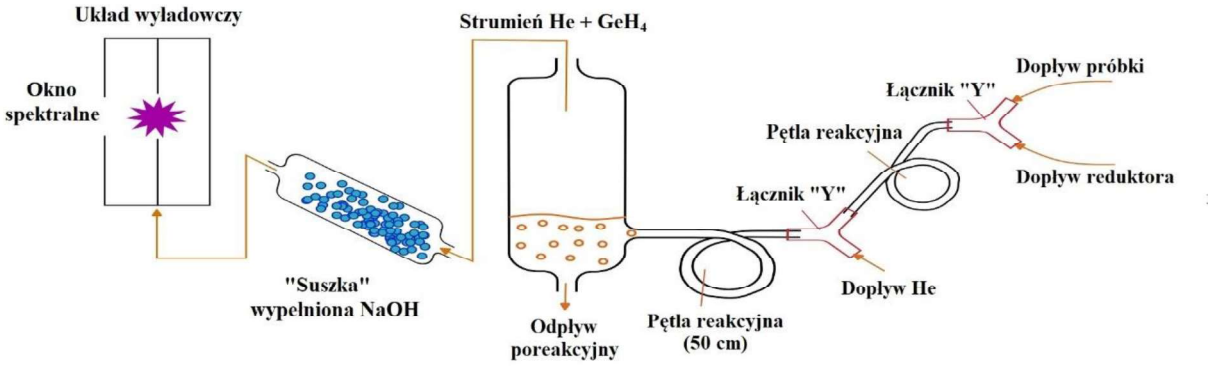
W publikacji 1 opracowano proste, zmiennoprądowe źródło APGD do oznaczania Hg metodą PCVG. Przy optymalnych parametrach systemu analitycznego, tj. odległości międzyelektrodowej 1 mm, przepływie reagentów 2 cm^3/min, natężeniu przepływu argonu 20 cm^3/min, oraz zastosowaniu kwasu mrówkowego w masowym stężeniu 8% osiągnięto granicę wykrywalności Hg na poziomie 0,33 μg/dm^3 przy precyzji pomiarów (wyrażonej jako RSD) poniżej 5%. Wartości te są niższe od osiąganych na komercyjnie używanym CVG-ICP OES, co sprawia, że zaprezentowany układ może być dobrą alternatywą do oznaczania rtęci w środowisku naturalnym. Dodatkowo niewielka konstrukcja i możliwość pracy przy zastosowaniu akumulatora sprawia, że w połączeniu z przenośnym miniaturowym spektrometrem układ ten powinien dobrze sprawdzić się również w warunkach polowych do pomiarów zawartości Hg w miejscu gdzie obserwuje się zmiany jej stężenia.

5.2. Publikacja 2: Mikroplazmowy układ do oznaczania germanu z użyciem metody generowania wodorków

Tymoteusz Kliś, Piotr Jamróz Jan Kratzer, Krzysztof Gręda, Paweł Pohl, *The determination of germanium by hydride generation-atmospheric pressure glow discharge optical emission spectrometry (HG-APGD OES),* **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy** 234 (2025) 107323

Kolejnym tematem badawczym było opracowanie układu mikroplazmowego do analizy zawartości germanu w próbkach środowiskowych. Metaloid ten w ostatnich latach zaczął zyskiwać popularność w różnych dziedzinach technologii jako półprzewodnik. Zwiększone zapotrzebowanie na ten surowiec skutkuje wzrostem skali jego wydobycia, co przyczynia się do większego ryzyka zanieczyszczenia nim środowiska. W przyszłości może okazać się koniecznym, by stężenie germanu było monitorowane np. w pobliżach miejsc jego wydobycia, dlatego konstruowanie mobilnych systemów do jego śladowej analizy wydaje się być potencjalnie korzystne i ekonomicznie uzasadnione.

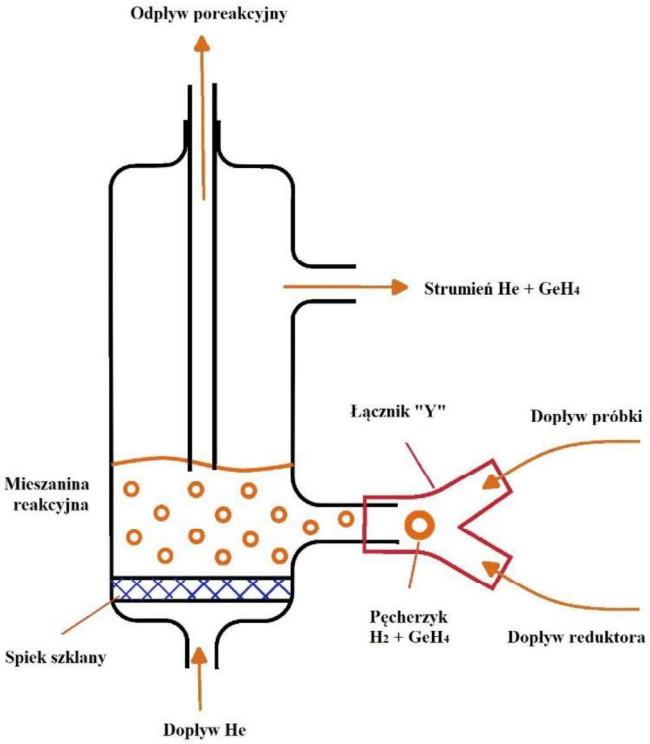
W niniejszych pracach badawczych zastosowano prostą, lecz dużo bardziej zaawansowaną technologicznie, w porównaniu do publikacji 1, komorę wyładowczą, przedstawioną na Rys. 3b. Teflonowy korpus tej komory został wyposażony w mechanizm, pozwalający na precyzyjne i odtwarzalne ustawianie odległości międzyelektrodowej. Każda z elektrod wyposażona została w duży mosiężny radiator, znacząco wydłużający jej żywotność. Elektrody wykonano ze stopu wolframu z miedzią (90/10, m/m), co zwiększyło ich plastyczność i pozwoliło na bardziej precyzyjną obróbkę mechaniczną, przy zachowaniu wysokiej trwałości. Zarówno elektrody jak i cały układ wyładowczy był również łatwo i powtarzalnie demontowalny, co pozwoliło na testowanie elektrod o różnych średnicach i ich prostą i szybką wymianę w razie konieczności. Ponadto, komora wyposażona została w ruchomą górną elektrodę, co pozwalało na bezpieczne i szybkie inicjowanie wyładowania podczas uruchamiania systemu analitycznego (Rys. 8).



Rys. 8. Schemat systemu do generowania i oznaczania wodorku germanu. *Źródło Rysunku: opracowanie własne, publikacja 2.*

Początkowo planowano wykorzystać ten sam układ separatora faz GLS, który z sukcesem dał się zastosować m.in. podczas oznaczania rtęci [51] oraz arsenu, selenu czy antymonu [37] (Rys. 9), jednak podczas wstępnych badań zaobserwowano interesujące zjawisko, związane ze stabilnością sygnału analitycznego. Intensywność linii germanu była rejestrowana przez większość czasu na stabilnym, względnie niskim poziomie, jednak w miarowych, kilkusekundowych, odstępach na krótki moment osiągała ona znacząco wyższe wartości. Następnie sygnał znowu się stabilizował na poprzednim, niższym poziomie. Zauważono, że mieszanina reakcyjna trafiająca do komory GLS nie była homogeniczna, gdyż w poprzedzającym ją łączniku gromadziły się pęcherzyki gazu (Rys. 9). Każdorazowo, gdy taki pęcherzyk trafiał do GLS, sygnał analityczny momentalnie kilkukrotnie wzrastał, jak opisano powyżej.

Pomimo iż we wspomnianych wcześniej przypadkach Hg, Se, Sb i As również stosowano metodę CVG, jednak podobny problem tam nie występował. Mimo pracy w środowisku kwasowym, optymalne stężenie $NaBH_4$ przy oznaczaniu tych pierwiastków było na tyle niskie (0.005% dla Hg oraz 0.1% dla As, Sb i Se), że zachodzące reakcje zasadniczo też nie były intensywne, ale mieszanina docierająca do GLS była homogeniczna. W przypadku germanu, optymalne pH było zbliżone do obojętnego i mimo iż stężenie $NaBH_4$ wynosiło 3%, reakcja generowania wodorków przechodziła względnie wolno przez niskie stężenie jonów H_3O^+. To w połączeniu z geometrią obecnego układu wprowadzania próbki powodowało, że przed komorą powoli formowały się pęcherzyki wodoru zmieszanego z wodorkiem germanu. W momencie, gdy taki pęcherzyk trafiał do GLS (mniej więcej co 10 sekund), następował gwałtowny wzrost sygnału analitycznego wskutek uwolnienia skumulowanego wodorku.

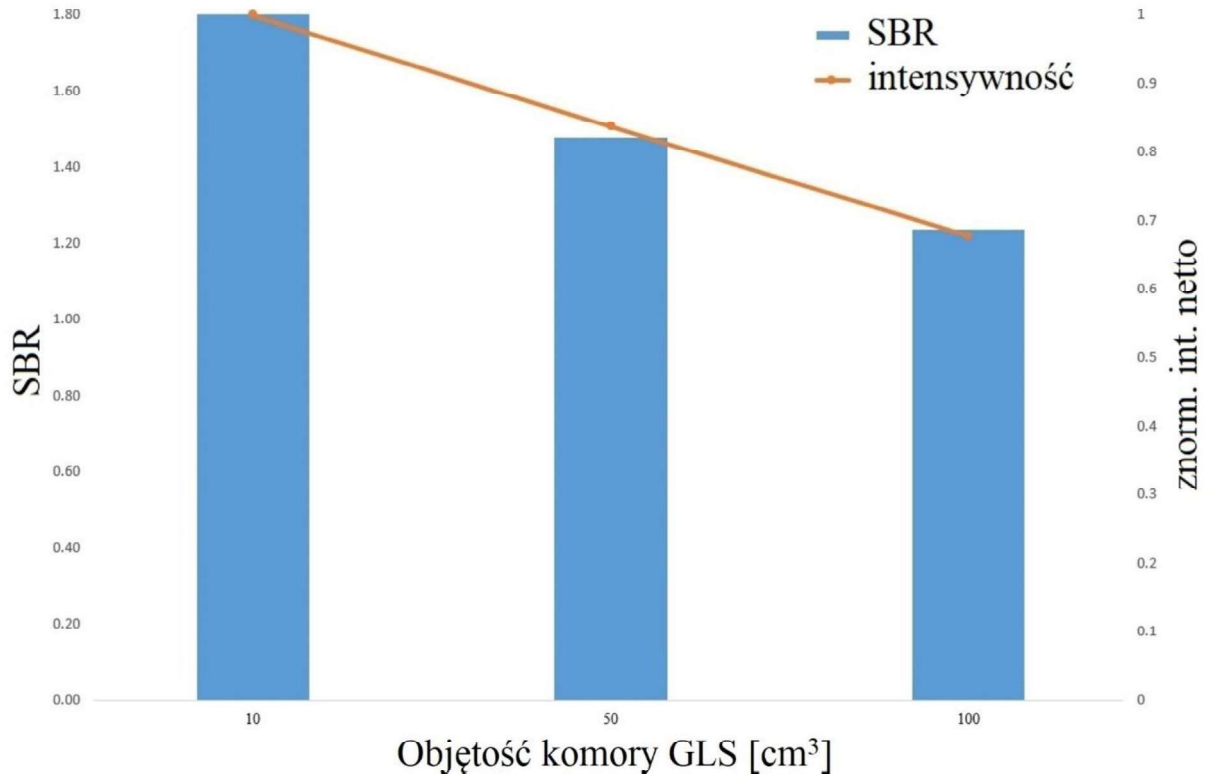


Rys. 9. Schemat początkowo zastosowanej komory GLS. *Źródło Rysunku: opracowanie własne, SI Publikacja 2.*

Niestabilność sygnału analitycznego wymusiła wprowadzenie szeregu modyfikacji a ostatecznie skonstruowania osobnej komory wyładowczej na potrzeby opracowywanego w niniejszej pracy efektywnego systemu analitycznego. W celu homogenizacji mieszaniny reakcyjnej trafiającej do komory zastosowano podwójną pętlę reakcyjną oraz zmieniono punkt dopływu gazu nośnego i plazmowego (He) w sposób przedstawiony na Rys. 8. Dzięki temu zabiegowi uzyskano stabilny sygnał analityczny, pozwalający na kontynuowanie prac nad tym systemem.

Dzięki braku konieczności wprowadzania gazu bezpośrednio do GLS, spiek szklany również przestał być potrzebny, co w konsekwencji pozwoliło na określenie wpływu zmiany objętości komory na reakcję instrumentów pomiarowych dzięki znacząco zwiększonej swobodzie konstrukcyjnej. W tym celu przygotowano 3 szczelne komory wykonane z przewodów wykorzystywanych w technice HPLC-DAD oraz z pojemników laboratoryjnych o objętościach wewnętrznych 10 cm^3, 50 cm^3 oraz 120 cm^3. Następnie bez ingerencji w układ wyładowczy oraz bez zmiany wartości stężenia stosowanych odczynników obserwowano zmianę sygnału analitycznego zarejestrowanego przy zastosowaniu każdej komory z osobna. Dla każdej analizowanej komory udało się uzyskać stabilny sygnał analityczny, niemniej czas stabilizacji i ostateczna jego intensywność znacząco się między sobą różniły. Największą

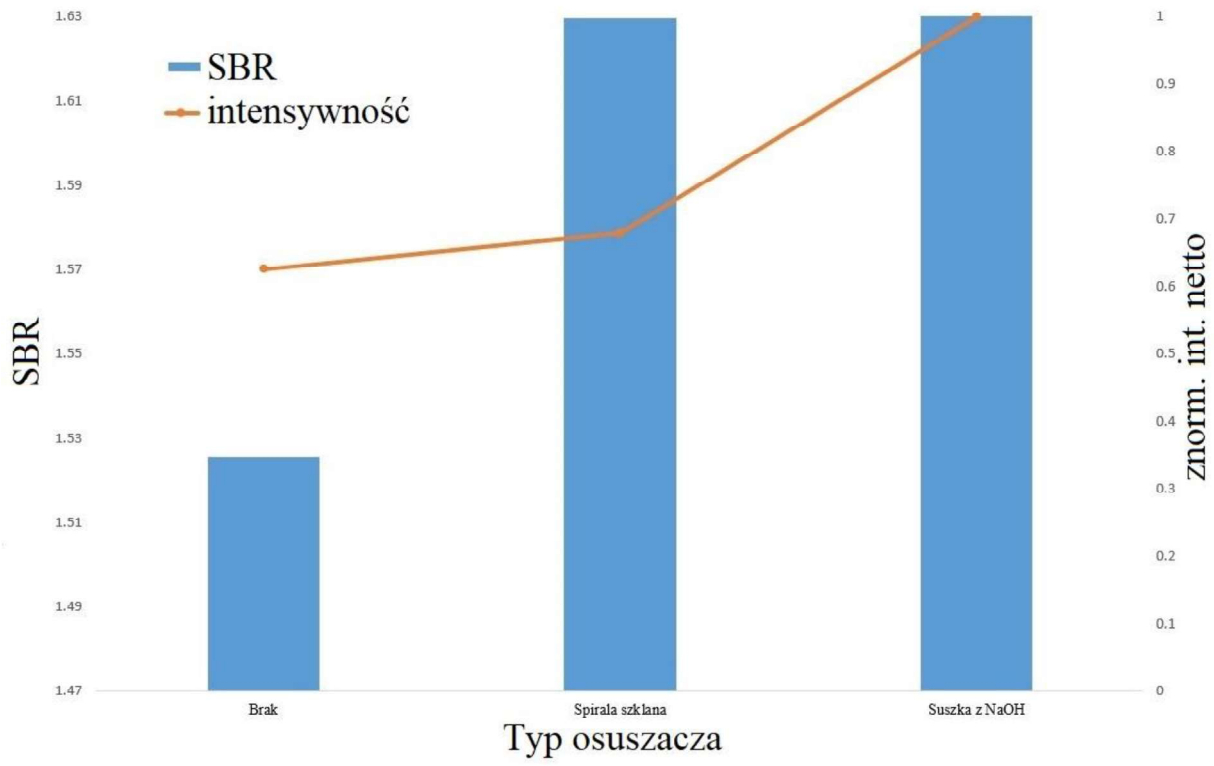
bezwładność oraz jednocześnie najniższą intensywność sygnału zarejestrowano dla komory o pojemności 120 cm^3. Nieco lepsze wartości zaobserwowano dla komory 50 cm^3 a w przypadku komory 10 cm^3 intensywność sygnału analitycznego była zdecydowanie najwyższa (ok 15% wyższa niż dla 50 cm^3 oraz 30% wyższa niż dla 120 cm^3). Wraz ze zmniejszeniem objętości GLS przypuszczalnie zmniejszył się efekt pamięci układu, co może tłumaczyć niższe osiągane wartości LOD na GLS o pojemności 10 cm^3 względem GLS o pojemnościach większych. Bardzo możliwe, że stosując komorę GLS o jeszcze niższej objętości można by osiągnąć jeszcze wyższe sygnały analityczne, niemniej nie było to badane w tej pracy. Przez wzgląd na zastosowane przepływy reagentów dalsze zmniejszanie komory wiązało by się ze zwiększonym ryzykiem przedostawania się rozpuszczalnika do plazmy mimo zastosowania mechanizmów „suszących", co w konsekwencji mogło by skutkować jej wygaszeniem lub destabilizacją. Zestawienie znormalizowanych intensywności netto oraz stosunku sygnału analitycznego do sygnału tła (SBR, *ang. Signal to Background Ratio*) w zależności od objętości zastosowanego GLS przedstawiono na Rys. 10.



Rys. 10. Wpływ objętości komory GLS na SBR i intensywność sygnału analitycznego. *Źródło Rysunku: opracowanie własne.*

Analizowano także wpływ osuszania gazów uwalniających się w separatorze faz. W tym celu porównano systemy bez osuszacza (krótka rurka szklana łączyła GLS bezpośrednio z komorą wyładowczą), szklaną spiralę z niewielkim zbiornikiem (suszenie grawitacyjne), oraz

tubę o średnicy wewnętrznej 15 mm i długości 10 cm, wykonaną z PTFE i wypełnioną granulkami NaOH (dalej zwaną „suszką"). Brak suszki lub spirali skutkował destabilizacją wyładowania. Nawet niewielka ilość ciekłego rozpuszczalnika (wody) była w stanie skutecznie zaburzyć pracę mikroplazmy. Z pomiędzy pozostałych 2 dostępnych rozwiązań zdecydowaliśmy się na zastosowanie suszki z NaOH. Obserwowane SBR nie różniło się znacząco od otrzymanego dla tej samej próbki z użyciem szklanej spirali jednak sama intensywność sygnału była wyższa. Otrzymane wyniki potwierdzają obserwowane przez różne zespoły badawcze zjawisko wygaszania plazmy przez dostające się do jej centrum cząsteczki pary wodnej [27, 29]. Osuszacz powinien być jednak dobierany indywidualnie w zależności od generowanego lotnego indywiduum. W przeciwnym wypadku istnieje ryzyko, że oprócz cząsteczek pary wodnej może zaadsorbować on cząsteczki analitu, co z kolei może sprawić, że sygnał analityczny nie ulegnie wzmocnieniu lub nawet zupełnie zaniknie. Z tego powodu w większości przypadków bezpieczniejsze będzie zastosowanie szklanej spirali (kondensatora) ponieważ nie powinna ona adsorbować na swej powierzchni cząsteczek analitu. Zestawienie znormalizowanych intensywności netto oraz SBR w zależności od zastosowanego osuszacza przedstawiono na Rys. 11.



Rys. 11. Wpływ rodzaju osuszacza na SBR i intensywność sygnału analitycznego. *Źródło Rysunku: opracowanie własne.*

Po wykonaniu opisanej powyżej przedwstępnej optymalizacji pozostałe parametry wyjściowe systemu wstępnie oszacowano i rozpoczęto badania mające na celu ich docelową optymalizację. Zarówno początkowe jak i optymalne parametry przedstawiono w zbiorczej Tabeli 3.

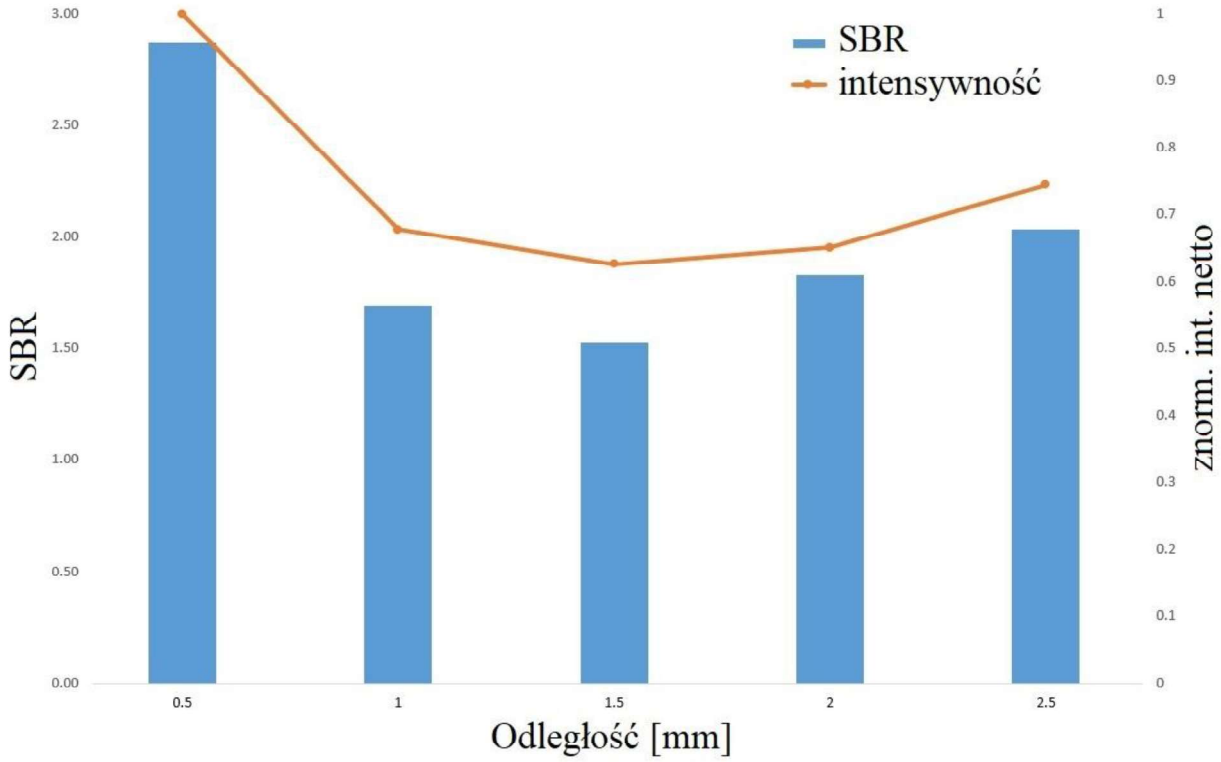
Tabela 3. Zestawienie początkowych oraz optymalnych parametrów układu analitycznego.

Parametr	**Wartość początkowa**	**Wartość optymalna**	**Jednostka**
Stężenie $NaBH_4$	3		% mas.
Stężenie NaOH	0,1		% mas.
Stężenie HCl	0,25		M
Stężenie buforu Tris	0,03		M
Natężenie przepływu próbki analitycznej	2		cm^3/min
Natężenie przepływu NaBH4 + NaOH	2		cm^3/min
Objętość GLS	10		cm^3
Rodzaj osuszacza	Suszka wypełniona stałym NaOH		-
Odległość międzyelektrodowa	2	0,5	mm
Wewnętrzna średnica elektrody	0,9	0,7	mm
Natężenie prądu	30	45	mA
Natężenie przepływu He	200	400	cm^3/min

Optymalne wartości stężeń oraz proporcje reagentów otrzymano od współpracującego z nami zespołu naukowego z Czech (projekt WAVE-UNISONO) [52]. W następnych krokach weryfikowano wpływ na spektrum emisyjne takich parametrów fizycznych układu jak odległość międzyelektrodowa, średnica wewnętrzna elektrody wnękowej, natężenie prądu wyładowania oraz natężenie przepływu gazu nośno-plazmowego (He).

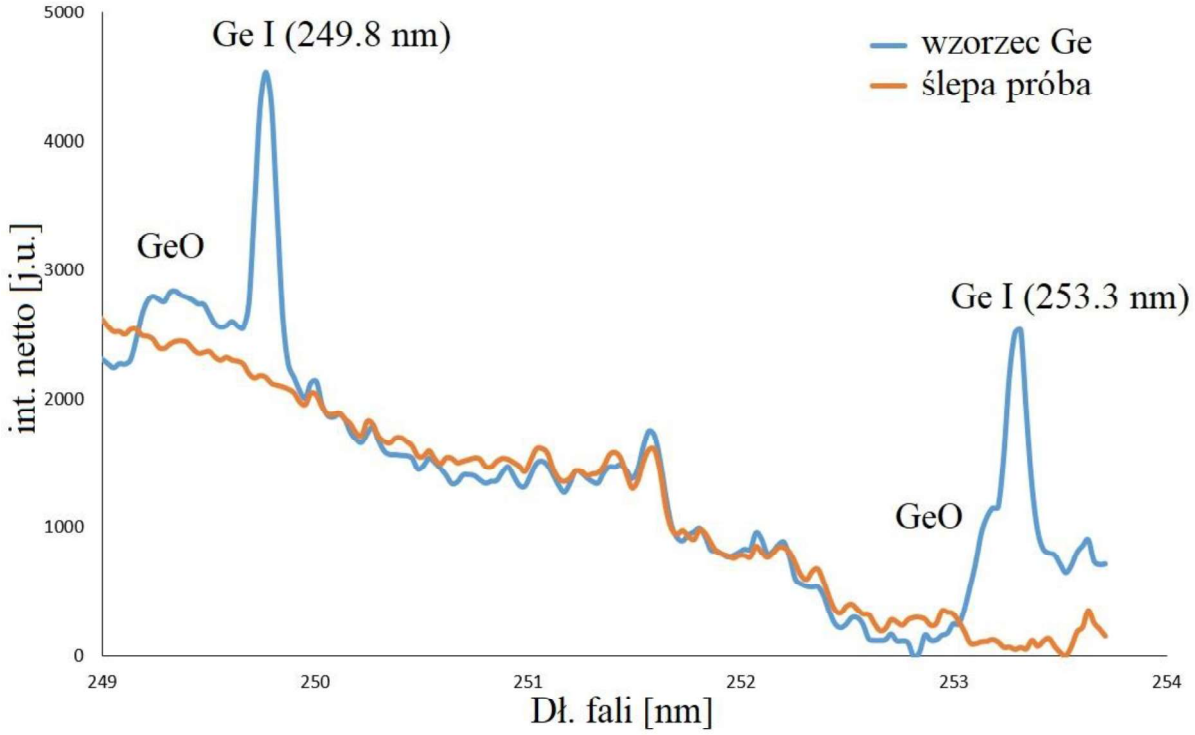
Odległość międzyelektrodową zoptymalizowano w przedziale 0,5 – 2,5 mm. Wraz ze zmniejszeniem się odległości można było odnotować znaczący spadek intensywności pasm emisyjnych pochodzących, od cząsteczek NO, prawdopodobnie wskutek utrudnionej dyfuzji cząsteczek azotu do obszaru wyładowania z otaczającego go powietrza atmosferycznego. Ten fakt sam w sobie był już obserwowany podczas innych prac [53, 54], ale zaskakujące i odmienne od spodziewanego było zaobserwowanie wzrostu zarówno intensywności netto jak i SBR dla sygnału analitycznego, gdy odległość międzyelektrodowa była najniższa. Zmiana SBR oraz intensywności sygnału w zależności od odległości między elektrodami została

przedstawiona na Rys. 12. Niewykluczone, że dalsze zmniejszanie tej odległości mogło by przynieść jeszcze pozytywniejszy skutek, jednak wymagało by ono zastosowania bardziej precyzyjnego systemu sterowania elektrodami, aby uzyskane wyniki można było uznać za wiarygodne.



Rys. 12. Wpływ odległości międzyelektrodowej na SBR i intensywność sygnału analitycznego. . *Źródło Rysunku: opracowanie własne.*

Możliwym wytłumaczeniem wspomnianego zjawiska jest znacząco zwiększona gęstość energii przy odległości 0,5 mm (6 kW/ cm^3) względem odległości np. 2 mm (2 kW/ cm^3). Ponadto, większa odległość międzyelektrodowa może sprzyjać zwiększonej dyfuzji do centrum wyładowania tlenu atmosferycznego, co z kolei może powodować formowanie się niewielkich ilości cząsteczek tlenku germanu, tym samym zmniejszając populację wolnych atomów Ge. W praktyce udało się zaobserwować niektóre z pasm GeO (Rys. 13), jednak ich intensywność była na tyle niewielka, że nie nadawały by się one do ilościowego oznaczenia tej cząsteczki.



Rys. 13. Wybrane linie emisyjne Ge oraz pasma emisyjne cząsteczki GeO. *Źródło Rysunku: Publikacja 2, opracowanie własne.*

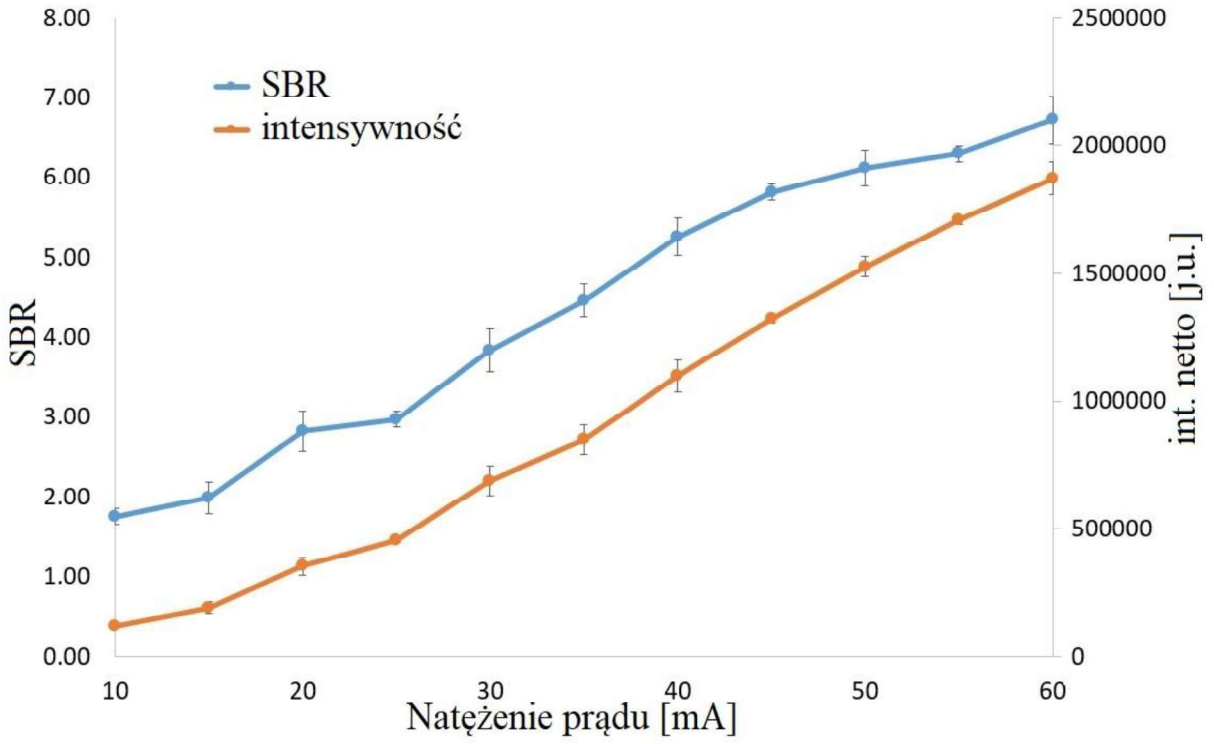
Na tym etapie potwierdzono, że zdecydowanie najbardziej optymalną linią emisyjną atomowego Ge do zastosowania w analizie ilościowej jest linia Ge I przy długości fali równej 265,1 nm. Obserwowaliśmy zmiany intensywności wielu linii i z nich wszystkich ta zdała się być najbardziej odporna na interferencje spektralne pochodzące od cząsteczek NO oraz była najintensywniejsza ze wszystkich rejestrowanych linii tego pierwiastka.

W następnym etapie badano wpływ zmiany średnicy wewnętrznej elektrody, przez którą do plazmy dostarczana była próbka. Dla każdej z testowanych elektrod (0,5 mm, 0,7 mm, oraz 0,9 mm) wykonano dodatkowo optymalizację natężenia prądu wyładowania (w przedziale 10 – 60 mA) oraz przepływu gazu nośno-plazmowego (w przedziale 100 – 450 cm^3/min). Z kombinacji tych 3 parametrów najoptymalniejsza okazała się dysza o średnicy 0,7 mm. W przypadku dyszy o większej średnicy zaobserwować można było wzrost intensywności tła (w głównej mierze związany ze zwiększoną ilością azotu dyfundującego do strumienia gazu, natomiast mniejsza średnica prawdopodobnie zmniejszała całkowity czas przebywania analitu w obszarze wyładowania. Analiza wyników wykazała, że optymalne wartości dla poszczególnych dysz nie różniły się znacząco. Jednakże w przypadku dyszy o średnicy 0,7 mm odnotowano najwyższe wartości intensywności netto sygnału oraz SBR.

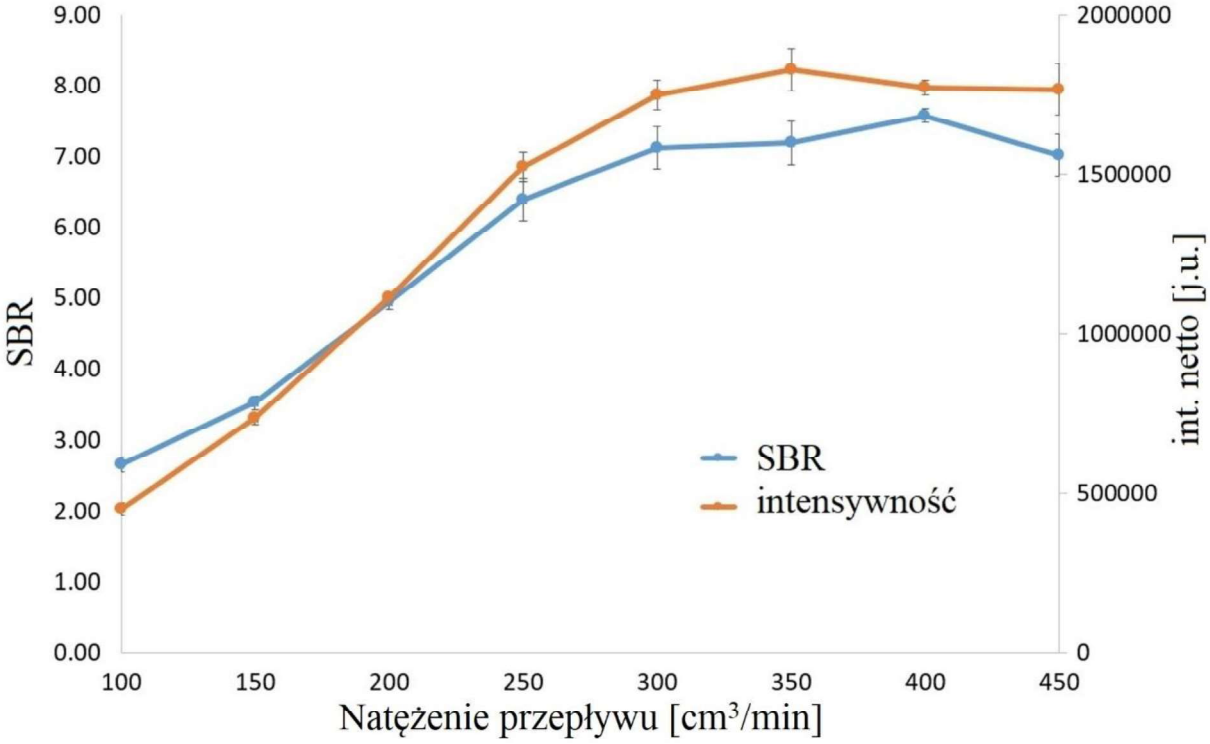
Optymalizacja natężenia prądu wykazała, że zarówno intensywność sygnału analitycznego jak i SBR rosły niemal liniowo w całym badanym przedziale. Ponadto zaobserwowano, że wzrost natężenia prądu z 10 mA do 45 mA poskutkował wzrostem obserwowanej optycznie temperatury rotacyjnej OH ($T_{rot(OH)}$) o ok. 200 K (z 900 K do 1100 K) i temperatury wzbudzenia wodoru ($T_{exc(H)}$) o ok. 250 K (z 4050K do 4300 K). Wzrost ten również pozytywnie wpłynął na zwiększenie gęstości elektronowej o blisko 1.7 x 10^{14} cm^{-3} (z 2,9 x 10^{14} cm^{-3} do 4,6 x 10^{14} cm^{-3}).

Za optymalne natężenie prądu przyjęto jednak 45 mA, ponieważ powyżej tej wartości, mimo zastosowania radiatorów o dużej pojemności cieplnej, elektrody zaczynały się przegrzewać. Zjawisko to mogło by prowadzić do ich szybkiego zużycia i stopniowej zmiany odległości między nimi. W przyszłości może być dobrym pomysłem opracowanie systemu chłodzenia aktywnego, co pozwoli na wykorzystywanie wyższego prądu wyładowania.

W przypadku natężenia przepływu gazu obserwowano wzrost intensywności sygnału wraz ze wzrostem przepływu ze 100 cm^3/min do 300 cm^3/min. Przy wyższych wartościach (300 – 450 cm^3/min) Zarówno SBR jak i intensywność netto sygnału utrzymywały się na mniej więcej stałym poziomie. Przebieg zmiany SBR oraz intensywności sygnału w zależności od zastosowanego natężenia prądu i przepływu gazu przedstawiono na Rys. 14 oraz Rys. 15.



Rys. 14. Wpływ zmiany natężenia prądu na SBR i intensywność sygnału analitycznego. *Źródło Rysunku: opracowanie własne.*



Rys. 15. Wpływ zmiany natężenia przepływu He na SBR i intensywność sygnału analitycznego. *Źródło Rysunku: opracowanie własne.*

Co ciekawe, wzrost natężenia przepływu gazu plazmowego (ze 100 cm^3/min do 400 cm^3/min) prowadził do spadku jego temperatury osiąganej w plazmie (przybliżonej poprzez $T_{rot(OH)}$) o niemal 500 K (z 1600 K do 1100 K). Sugeruje to, że temperatura samego gazu nie wpływała w sposób kluczowy na wydajność wzbudzania analitu. Istotniejszej roli należy doszukiwać się więc w zmianach gęstości energii oraz populacji cząstek reaktywnych (tj. elektrony i rodniki).

W optymalnych warunkach (Tabela 3) granica wykrywalności Ge wyznaczona została na poziomie 0,4 µg/dm^3. Wartość ta jest porównywalna z osiągalną granicą wykrywalności na komercyjnych aparatach ICP-OES [55-57] oraz MIP-OES [58], co w powiązaniu z prostą i tanią konstrukcją opisywanego układu czyni go konkurencyjnym pośród obecnie stosowanych rozwiązań w oznaczaniu tego pierwiastka. Prezentowana metoda wykazała się wysoką odpornością na występowanie w matrycy jonów K^+, Mg^{2+} oraz Ca^{2+} (do ich stężenia 100 mg/dm^3 odzysk Ge mieścił się w przedziale 94 – 115%. Niestety, w przypadku jonów metali przejściowych (tj. Mn^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, oraz Zn^{2+}) wartości odzysków okazały się znacznie niższe. Do stężenia interferentów na poziomie 0.1 mg/dm^3 wynosiły one od 96% do 108% ale (z wyłączeniem jonów manganu) wraz z dalszym wzrostem stężenia metali sygnał analityczny

germanu znacząco spadał (29 ± 2 % dla Cu^{2+} o stężeniu 5,0 mg/dm^3, 32 ± 2 % dla Fe^{3+} o stężeniu 5.0 mg/dm^3). Negatywny efekt udało się częściowo zredukować poprzez dodatek 0.001 M EDTA. Dla wspomnianych wyżej próbek z jonami miedzi i żelaza odzysk w obecności EDTA wyniósł kolejno 41 ± 1 % oraz 98 ± 3 %). Pozytywny wpływ EDTA odnotowano również w przypadku cynku (wzrost odzysku z 50 ± 2 % do 94 ± 5 %) ale w przypadku Mn zaobserwowany efekt był odwrotny (z początkowego odzysku 95 ± 5 % po dodaniu EDTA spadł on do 86 ± 2 %).

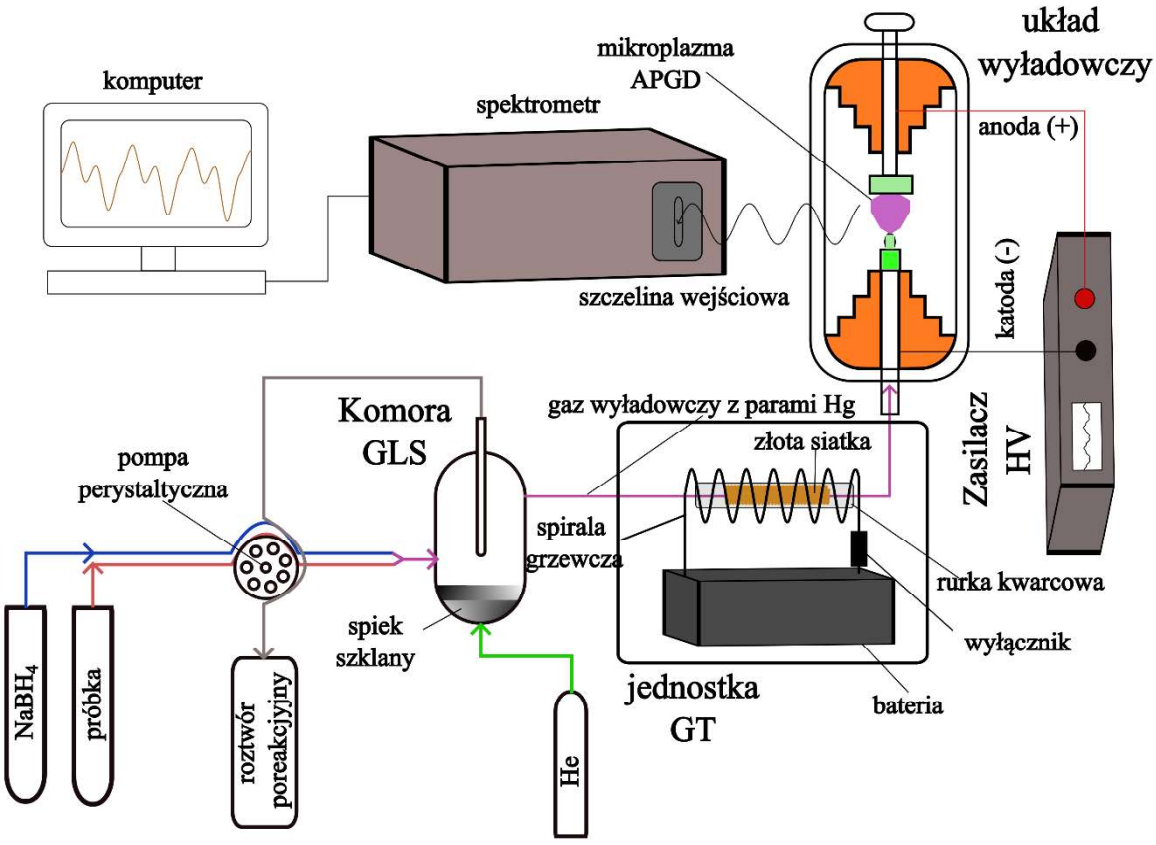
By potwierdzić stosowalność opisywanego układu HG-APGD-OES w analizie próbek środowiskowych, wykonano analizę Ge w szeregu próbek wód (kranowej, rzecznej, butelkowanej, oraz mineralnej) wzbogaconych o ten pierwiastek w stężeniu 10 – 20 μg/dm^3. Uzyskane odzyski wyniosły kolejno 99 ± 13 %, 103 ± 6 %, 114 ± 6 %, oraz 102 ± 7 %, co w połączeniu z opisywanymi wyżej cechami układu uznane zostało za zadowalające.

W publikacji 2 przedstawiono proste i przystępne narzędzie mikroplazmowe do analizy śladowej Ge w wodach środowiskowych. Zaletą tego systemu na tle innych układów mikroplazmowych jest fakt, że obydwie stosowane tu elektrody są stałe. W przypadku konkurencyjnych SCGD oraz SAGD jedną z elektrod stanowiła analizowana próbka, której przepływ wpływa w sposób negatywny na stabilność wyładowania. Ponadto, wiąże się to z koniecznością tworzenia komór pozwalających na doprowadzanie i odprowadzanie cieczy z plazmy. W przypadku układu ze stałymi elektrodami takie niedogodności nie występują.

5.3. Publikacja 3: Mikroplazmowy układ do oznaczania rtęci metodą chemicznego generowania par z kontrolowanym zatężaniem z użyciem amalgamacji

Tymoteusz Kliś, Krzysztof Gręda, Jan Čech, Piotr Jamróz, Tomáš Medek, Michal Pazderka, Pavel Dvořák, Paweł Pohl, *Ultra-trace mercury determination in water by APGD OES coupled with cold vapor generation and gold trap enrichment*, **Talanta.** http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.7049468

W powyższej publikacji zaprezentowano układ CVG-APGD OES do oznaczania Hg w roztworach wodnych z zastosowaniem techniki chemicznego generowania par (CVG) oraz niestandardowego amalgamatora – pułapki wykonanej ze złota (GT, ang. *gold trap*). Porównano możliwości systemu zarówno z jaki i bez GT, oraz zastosowano 2 różne zasilacze wysokonapięciowe, tj. stałoprądowy oraz impulsowy. Schemat optymalnego układu do oznaczania Hg z użyciem GT-CVG zaprezentowano na Rys. 16.

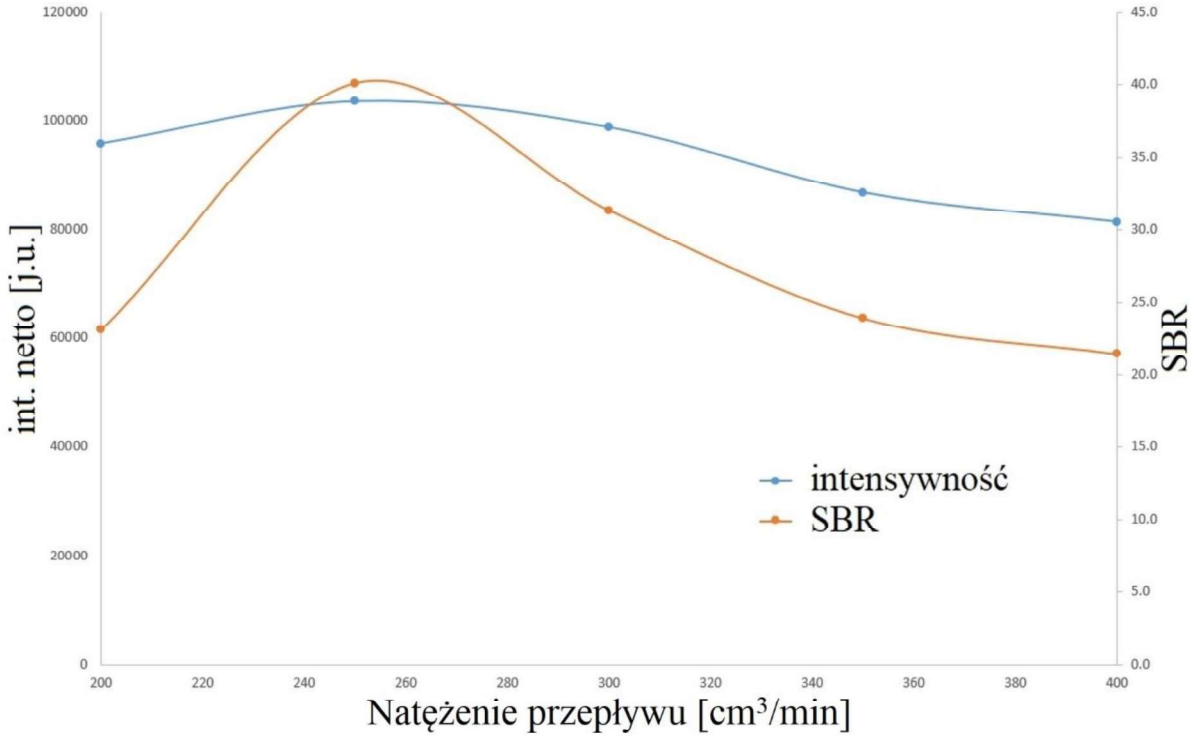


Rys. 16. Schemat mikroplazmowego systemu APGD zastosowanego **w pracy 3.** *Źródło Rysunku: opracowanie własne, publikacja 3.*

Jako komorę wyładowczą użyto korpus teflonowy z 2 współosiowymi, pionowo zorientowanymi elektrodami, jak opisano w publikacji 2. Dolną elektrodą była katoda wnękowa, przez którą do plazmy trafiał gaz wyładowczy wraz z parami Hg. Górną elektrodę (anodę) stanowił lity metalowy dysk. Obydwie elektrody wykonano ze stopu miedzi i wolframu (9:1 m/m) a odległość między nimi wynosiła wstępnie 1 mm. W pierwszym kroku optymalizowano natężenie przepływu He oraz stężenia $NaBH_4$ i HCl.

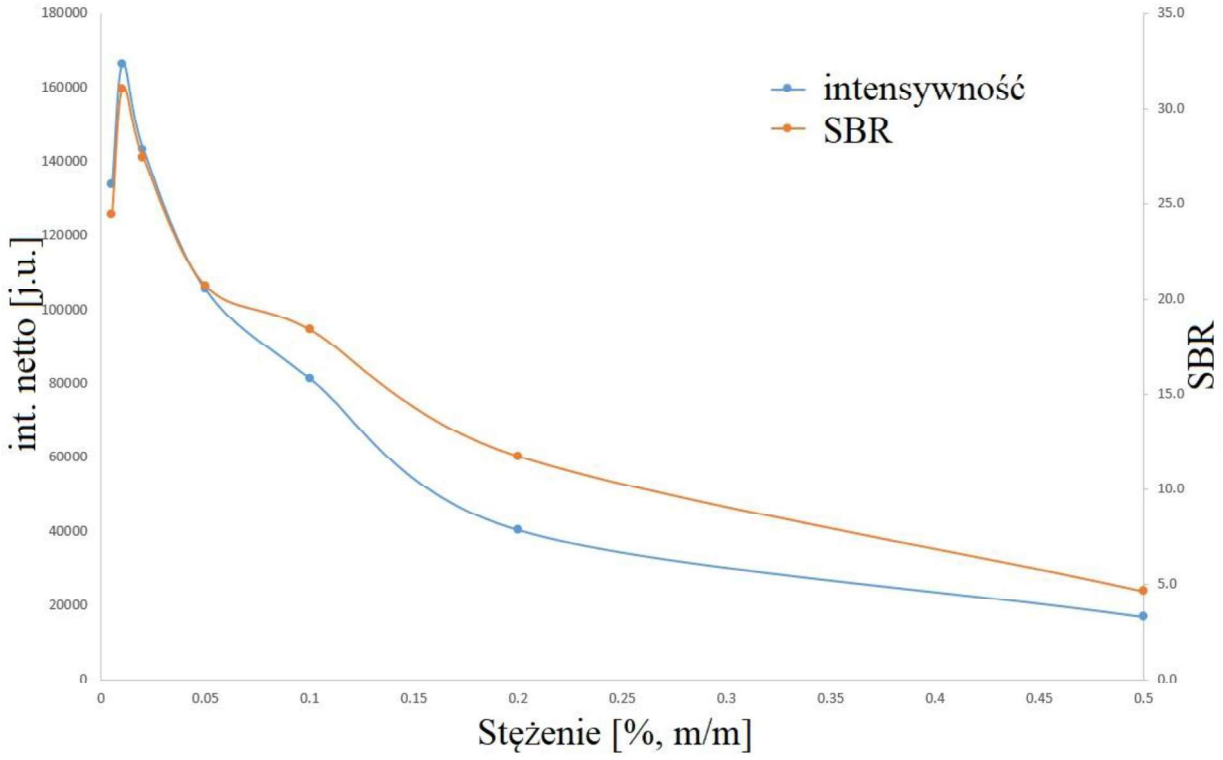
Optymalizacja polegała na wyznaczeniu najkorzystniejszej wartości danego parametru fizykochemicznego układu, przy której stosunek sygnału do tła (SBR) lub też intensywność netto sygnału analitycznego pochodzącego od Hg (mierzonego przy 253,7 nm) była najwyższa. W tym celu wykonano serie pomiarowe składające się z min. 3 powtórzeń. Wyniki zaprezentowane poniżej obarczone są niepewnością na poziomie < 5%.

Natężenie przepływu gazu nośno-plazmowego optymalizowano w przedziale 200 – 400 cm^3/min (Rys. 17). Mimo nieznacznej zmiany intensywności netto sygnału, SBR wypadł najkorzystniej przy 250 cm^3/min. Przebieg wykresu wskazuje, że w tym właśnie punkcie osiągnięty został kompromis pomiędzy czasem przebywania analitu w obrębie wyładowania oraz zawartością powstającego w wyniku reakcji wodoru cząsteczkowego.

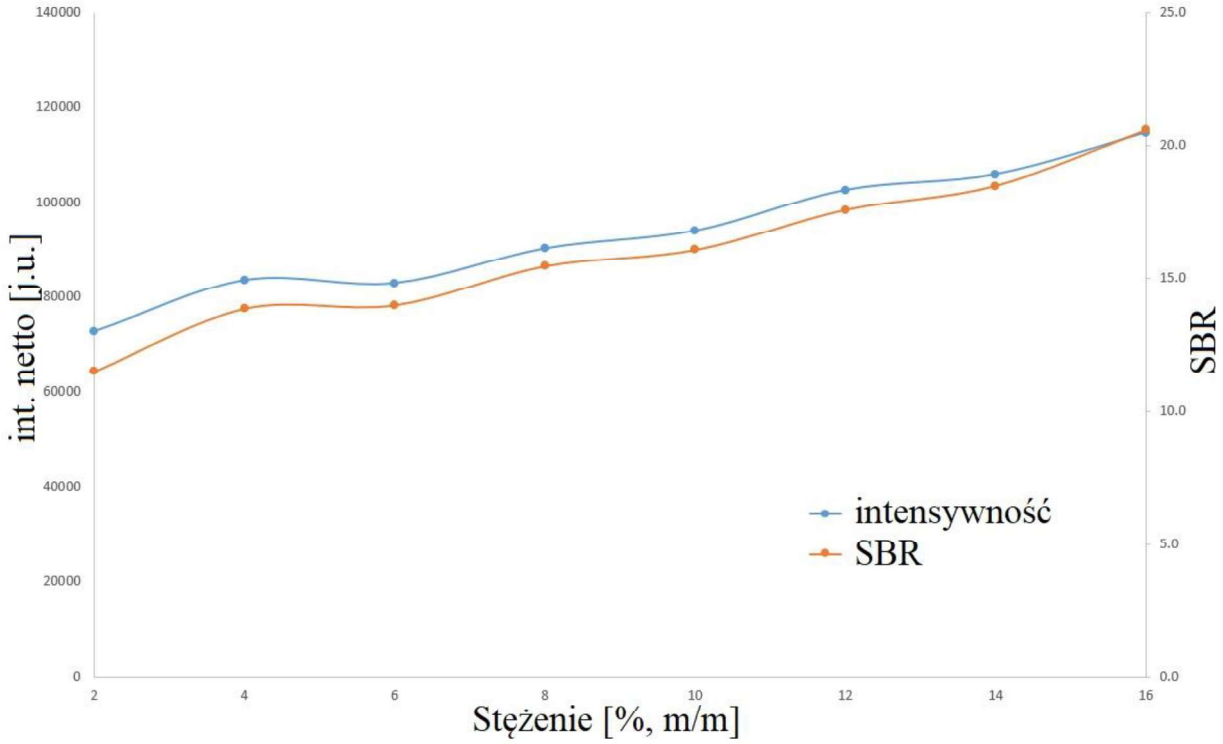


Rys 17. Wpływ zmiany natężenia przepływu He na SBR i intensywność sygnału analitycznego. *Źródło Rysunku: opracowanie własne.*

Stężenie $NaBH_4$ optymalizowano w przedziale 0.005 – 0.5 % (m/m). Wyniki pomiarów sugerują, że układ jest podatny na wysokie stężenie wydzielanego w wyniku reakcji wodoru, którego ilość jest proporcjonalna do stężenia tego reagenta. Optymalne stężenie na poziomie 0.01% pozwoliło na osiągnięcie najwyższej wartości zarówno intensywności jak i SBR (Rys. 18). W przypadku HCl sytuacja wyglądała zupełnie inaczej. Z badań wyniknęło, że w optymalizowanym przedziale (2 – 16% m/m) zarówno intensywność sygnału analitycznego jak i SBR rosły liniowo wraz ze wzrostem stężenia kwasu (Rys. 19). Jednakże w przypadku tego parametru zdecydowano o użycie jego niższej wartości niż wynikała ona z przedstawionego wykresu. Wraz ze wzrostem stężenia HCl wzrastało rozcieńczenie próbki analitycznej oraz zużycie dodawanego ultraczystego odczynnika. Analiza uzyskanych wyników wykazała, że różnice w intensywności sygnału dla badanych stężeń HCl były niewielkie. W związku z tym do dalszych badań wybrano HCl o stężeniu masowym 4%.



Rys. 18. Wpływ zmiany stężenia $NaBH_4$ na SBR i intensywność sygnału analitycznego. *Źródło Rysunku: opracowanie własne.*

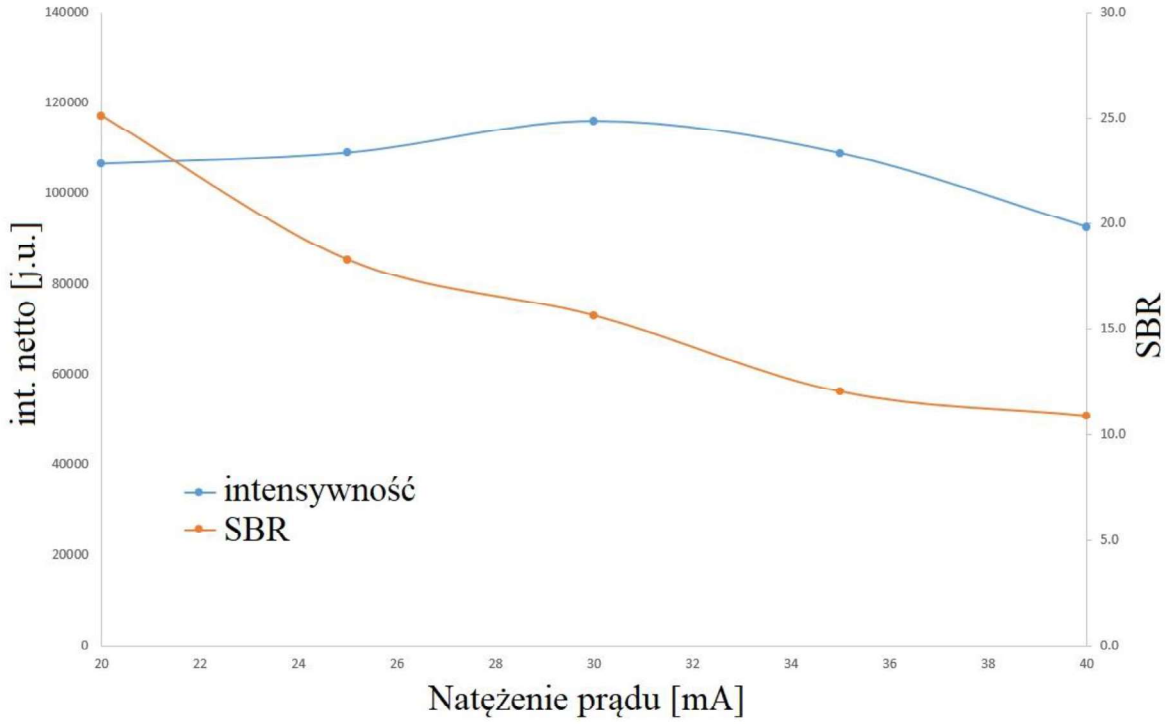


Rys. 19. Wpływ zmiany stężenia HCl na SBR i intensywność sygnału analitycznego. *Źródło Rysunku: opracowanie własne.*

Podczas wstępnych badań porównano również wpływ rodzaju zasilacza zastosowanego do wygenerowania plazmy APGD na jej stabilność i charakterystykę. Do tego celu wykorzystano zasilacz stałoprądowy DC (DP50H-024pH, DSC Electronics) oraz zasilacz impulsowy nanosekundowy (AVR-8A-B, Avtech Electrosystems). W przypadku zasilacza stałoprądowego zastosowane wartości napięcia oraz natężenia prądu wynosiły kolejno 440 V oraz 30 mA, przy rozbieżności na poziomie < 0.2% dla częstotliwości 40 kHz. Zasilacz impulsowy pracował z częstotliwością 1kHz przy długości pulsu na poziomie poniżej 2 µs. Mimo bardzo krótkiego cyklu pracy (w praktyce ok. 0,1%) każdy taki puls prezentował ponad 10 kW mocy chwilowej (w najwyższym punkcie było to ok. 16 A przy 1 kV). Większa moc chwilowa przyczyniła się do wzrostu obserwowanej temperatury rotacyjnej cząsteczki OH oraz wyższej gęstości elektronowej źródła wykorzystującego wyładowanie impulsowe, jednak, gdy do takiej plazmy zostały wprowadzone pary Hg linie atomowe tego pierwiastka nie były widoczne na widmie emisyjnym. Prawdopodobnie tłumaczyć to można poprzez krótki cykl pracy (sprawiający, że rzeczywista moc całego cyklu wynosiła do kilku W). Ponadto, intensywność linii emisyjnej wodoru była w tej plazmie o rząd wielkości wyższa niż przy zastosowaniu zasilacza DC. Powyższe wyniki sugerują, że mimo iż wyładowanie impulsowe

zdaje się zapewniać korzystniejsze warunki wzbudzenia innych atomów, nie dało się zastosować do efektywnego wzbudzania Hg. Z tego względu wszystkie dalsze eksperymenty przeprowadzono z wykorzystaniem zasilacza DC.

Podczas optymalizacji natężenia prądu zasilacza DC, zauważono, że wraz z jego wzrostem rośnie znacząco intensywność emisji tła przy jednoczesnym, bardzo znikomym wpływie na sam sygnał analityczny (Rys. 20). Zoptymalizowano ten parametr w przedziale 15 – 40 mA, jednak przy 15 mA plazma była niestabilna i wyniki pomiarów nie były powtarzalne. Z tego względu dalsze badania prowadzono przy natężeniu prądu równym 20 mA.



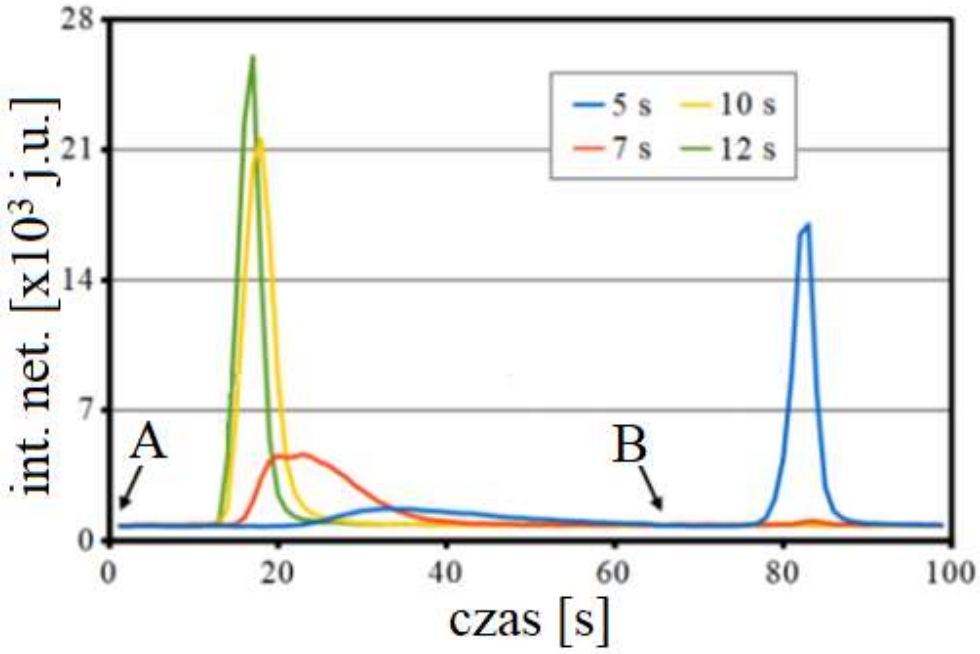
Rys. 20. Wpływ zmiany natężenia prądu na SBR i intensywność sygnału analitycznego. *Źródło Rysunku: opracowanie własne.*

W warunkach optymalnych LOD Hg w prezentowanej metodzie CVG-APGD OES wynosiło 0,2 µg/dm^3 i 0,08 µg/dm^3 (kolejno dla czasu integracji 1 s oraz 10 s). Wartości LOD na tym etapie badań były porównywalne z wartościami zgłaszanymi dla innych układów [59-61], jednak konstrukcja naszego układu była mniej skomplikowana.

Dalszy krok badań stanowiła implementacja jednostki GT widocznej na Rys. 16. Składała się ona z rurki kwarcowej o średnicy zewnętrznej 0,83 cm, owiniętej spiralą grzewczą i wypełnionej siatką wykonaną z wysokiej czystości złotego drutu (99.9%) o średnicy 0,3 mm. Całkowita powierzchnia sorpcyjna Au wynosiła ok. 10 cm^2, co przy natężeniu przepływu gazu na poziomie 250 cm^3/min sprawiało, że czas przebywania pary Hg w strefie sorpcyjnej wynosił

około 0,1 s. Spirala grzewcza zasilana była akumulatorem litowo-polimerowym 6S (LiPo) o pojemności 12 Ah i napięciu znamionowym 22.2 V. W takiej konfiguracji możliwe było osiąganie wysokich prądów (około 38 A) i bardzo szybkie ogrzewanie spirali. W celu zapewnienia powtarzalności i odtwarzalności procesu ogrzewania, akumulator pracował w zakresie napięcia pomiędzy 3,85 V a 3,70 V na 1 ogniwo). Przybliżoną temperaturę wewnątrz GT mierzono z użyciem rezystancyjnego czujnika temperatury (HD 2307.0 RTD, Delta Ohm) i wynosiła ona niemal 660 K.

Optymalizacja GT polegała w pierwszym kroku na określeniu w jaki sposób zmienia się temperatura wewnątrz jednostki zarówno podczas jej ogrzewania jak i chłodzenia. Początkowy czas pasywnego chłodzenia był niezadowalający, dlatego układ został później doposażony w wentylator, który był uruchamiany po zaprzestaniu ogrzewania. Następnym krokiem było określenie czasu wygrzewania. W tym celu przez 5 min akumulowano w GT rtęć pochodzącą z roztworu wzorca a następnie jednocześnie załączano ogrzewanie (5 – 15 s) i rozpoczynano serię pomiarową. Efekty ogrzewania oraz bezwładność zmiany temperatury wewnątrz układu można zaobserwować na Rys. 21. Gdy czas nagrzewania wynosił 5s, nieznaczny wzrost sygnału dało się zaobserwować dopiero po ok. 30 sekundach. W takich warunkach większość zakumulowanej rtęci nadal pozostawała wewnątrz GT, co również widać po ponownym ogrzaniu układu (intensywny sygnał od Hg widoczny w drugim cyklu, rys 21, czas ponownego ogrzewania – 10 s). Przy czasie nagrzewania 7 s większość Hg zostawała uwolniona, jednak rejestrowany sygnał był bardzo rozciągnięty w czasie. Najbardziej zadowalające efekty otrzymano po czasie nagrzewania 12 s. Wzrost czasu nagrzewania do 15 s nie przyniósł istotnego wzrostu intensywności mierzonej linii emisyjnej Hg, przez co 12 s zostało wybrane jako optymalny czas nagrzewania. Przy tym czasie również nie było konieczności wprowadzania „fazy czyszczącej GT” (jego ponownego ogrzania przed wprowadzeniem kolejnej próbki), ponieważ uwięziona w nim Hg zostawała uwalniana ilościowo.



Rys. 21. Intensywność linii atomowej Hg I (253.7 nm) w zależności od długości cyklu wygrzewania komory GT. A – start cyklu pierwszego, B – start cyklu drugiego. *Źródło Rysunku: publikacja 3.*

W optymalnych warunkach wygrzewania (t = 12s) temperatura wewnątrz GT wynosiła 390 °C, co okazało się wystarczające do całkowitego uwolnienia zakumulowanej Hg i jednocześnie nie świadczyło o przegrzaniu systemu. W optymalnych warunkach procedura obsługi GT była jak przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Zestawienie poszczególnych etapów cyklu pomiarowego metody CV-GT-APGD-OES.

Etap	**Czas od rozpoczęcia pomiaru [min] (czas trwania etapu)**	**Temperatura (°C)**
1. Generowanie par rtęci	0:00 - 5:00 (5 min)	24 - 30
2. Przedmuchiwanie par	5:00 - 5:30 (30 s)	24
3. Ogrzewanie GT	5:30 - 5:42 (12 s)	24 →110
4. Okres pomiędzy zakończeniem nagrzewania a chłodzeniem układu	5:42 - 6:10 (28 s)	110 →390
5. Chłodzenie układu	6:10 do 8:30 (2 min 20 s)	390→ 24 - 30

Najlepszą powtarzalność pomiaru (<6%) osiągnięto poprzez aproksymację piku funkcją EMG (ang. *Exponentially Modified Gaussian*). Podobną strategię wykorzystuje się powszechnie w chromatografii cieczowej [62], tj. maksimum tej funkcji zostało przyjęte jako sygnał analityczny. Dzięki zastosowaniu GT udało się obniżyć początkowe LOD Hg ponad 100

krotnie. Osiągnięta wartość 0,003 g/dm^3 jest porównywalna z raportowanymi wartościami otrzymanymi z użyciem CV-AAS oraz GT-CV-AFS, oraz niższa niż osiągana przez takie metody jak ICP-OES a nawet wykorzystujący nebulizację ICP-MS.

W celu oceny prawdziwości prezentowanej metody CV-GT-APGD OES zmierzono odzysk Hg z próbek wody kranowej. Początkowe pomiary samej próbki wykazały zawartość Hg na poziomie 0,02 ± 0.01 μg/dm^3. Następnie z użyciem roztworu wzorcowego zwiększono stężenie Hg w próbkach wody do 0,25 μg/dm^3 oraz 0,50 μg/dm^3. Po pomiarach próbek z dodatkiem wzorca odzysk Hg oszacowano na poziomie kolejno 101% oraz 104%, co pozwala założyć, że otrzymane wyniki oraz sama metoda analityczna są wiarygodne.

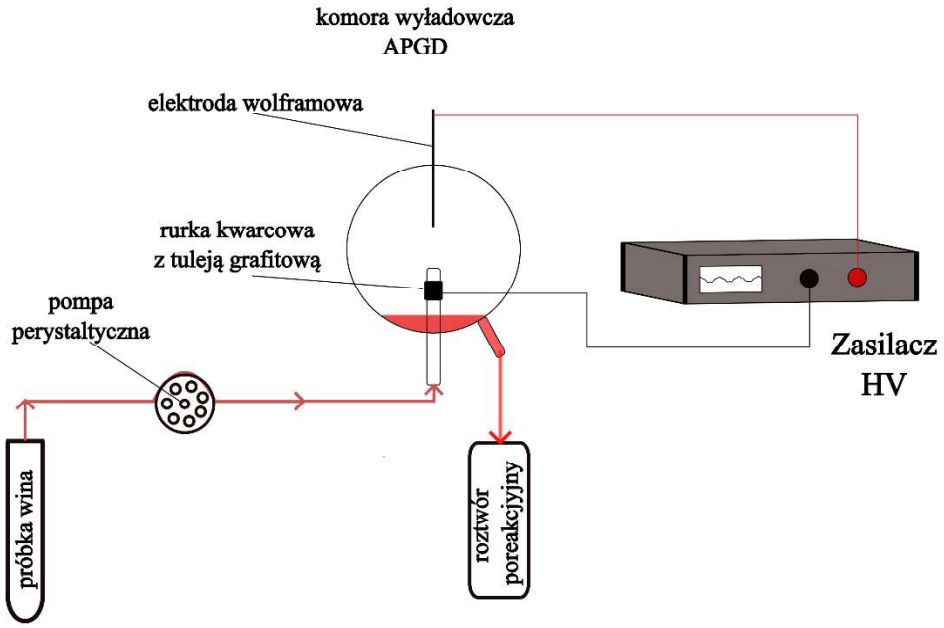
W publikacji 3 przedstawiono wydajny system CVG-GT-OES do analizy śladowych zawartości Hg w próbkach wody. Główną zaletą nowej metody (względem np. ICP-MS) jest prostota konstrukcji aparatury, niskie koszty konserwacji i fakt, że nie wymaga ona do jej obsługi wysoko wykwalifikowanego personelu. Ograniczeniem w osiągnięciu jeszcze niższych LOD dla systemu CVG–GT–APGD OES było śladowe zanieczyszczenie odczynników, najprawdopodobniej pochodzące z HCl. Pomimo użycia odczynnika o najwyższej dostępnej czystości chemicznej, sygnały Hg w ślepej próbie, w dalszym ciągu były zauważalne.

5.4. Publikacja 4: Układ do analizy wpływu zimnej plazmy atmosferycznej na parametry fizykochemiczne win.

Tymoteusz Kliś, Paweł Pohl, Anna Dzimitrowicz, Aleksandra Bielawska-Pohl, Magda Caban, Piotr Cyganowski, Aleksandra Klimczak, Piotr Jamróz, *Effect of Cold Atmospheric Pressure Plasmas on Physicochemical, Nutritional, and Cytotoxic Properties of Red and White Wines - Comprehensive Studies*, **Food Research International**. 2025, vol. 221, pt. 2, art. 117262, s. 1-13.

Niniejsza publikacja, mimo iż w znacznym stopniu dotyczy zastosowania źródła plazmy w przetwórstwie żywności, stanowi rozszerzenie prowadzonych przeze mnie badań nad oddziaływaniem plazmy z roztworami. Prace związane z powstawaniem tego artykułu pozwoliły mi na dokładniejsze zbadanie interakcji pomiędzy różnymi rodzajami zimnej plazmy atmosferycznej a cieczą. Określenie składu, energii oraz temperatury plazmy w różnych warunkach przyczyniło się później do bardziej ukierunkowanego rozwoju analitycznych układów mikroplazmowych opisywanych w wymienionych wcześniej publikacjach. Ponadto, praca ta mimo odmiennego docelowego obszaru zastosowania plazmy jest spójna z pozostałymi pod kątem stosowanych technik diagnostycznych i rozwiązań konstrukcyjnych.

System plazmowy zastosowany w tej analizie (Rys. 22) składał się z 2 elektrod (stałej elektrody wolframowej (1) oraz rurki kwarcowej zakończonej tuleją grafitową (2), przez którą wprowadzana była próbka (3), za pomocą czterokanałowej pompy perystaltycznej (Masterflex L/S, Core-Parmer,USA, (4)). Elektrody umieszczone zostały współosiowo w niewielkiej, otwartej komorze kwarcowej wyposażonej w odpływ roztworu po-plazmowego (5). W badaniu zastosowano 2 różne zasilacze wysokonapięciowe (6), tj. stało- prądowy (DP50H-024pH, DSC Electronics Niemcy) i zmienno-prądowy (Wyrób Elektroniczej Aparatury Laboratoryjnej Jerzy Dora, Polska).



Rys. 22. Schemat systemu APGD zastosowanego w niniejszej publikacji 4. *Źródło Rysunku: opracowanie własne.*

Dzięki zastosowaniu różnych rodzajów zasilaczy i ich polaryzacji, możliwe było uzyskanie 3 rodzajów wyładowań, przy zastosowaniu ciekłej przepływającej katody, anody i elektrody tj. FLA-APGD, FLC-APGD oraz FLE-APGD W przypadku stałoprądowego wyładowania jarzeniowego, generowanego pod ciśnieniem atmosferycznym w kontakcie z przepływającą ciekłą katodą (FLC-APGD), napięcie robocze wynosiło 1,1 kV przy natężeniu prądu 40 mA, dla FLA-APGD było to 1,3 kV przy 50 mA. W przypadku modulowanego za pomocą częstotliwości radiowej wyładowania jarzeniowego generowanego pod ciśnieniem atmosferycznym w kontakcie z cieczą (FLE-APGD) wartość częstotliwość zmian polaryzacji wynosiła 150 kHz przy wypełnieniu prądu ok. 20%.

Stwierdzono, że wskutek zastosowania analizowanego rodzaju wyładowania, wartość pH roztworu traktowanego wyładowaniem typu APGD była nieznacznie niższa od wartości pH wyjściowej próbki. W przypadku FLC-APGD wartość pH wina czerwonego nie uległa zmianie w odniesieniu do nietraktowanej próbki, natomiast w próbce wina białego poddanego traktowaniu plazmą wartość pH zmalała z wartości 3,56 do 3,49 odpowiednio dla próbki nietraktowanej i traktowanej plazmą. W FLA-APGD zmiany wartości pH wynosiły 3,69 i 3,65 dla próbek wina czerwonego odpowiednio nietraktowanych i traktowanych oraz 3,56 i 3,55 odpowiednio dla próbek wina białego nietraktowanego oraz traktowanego plazmą.

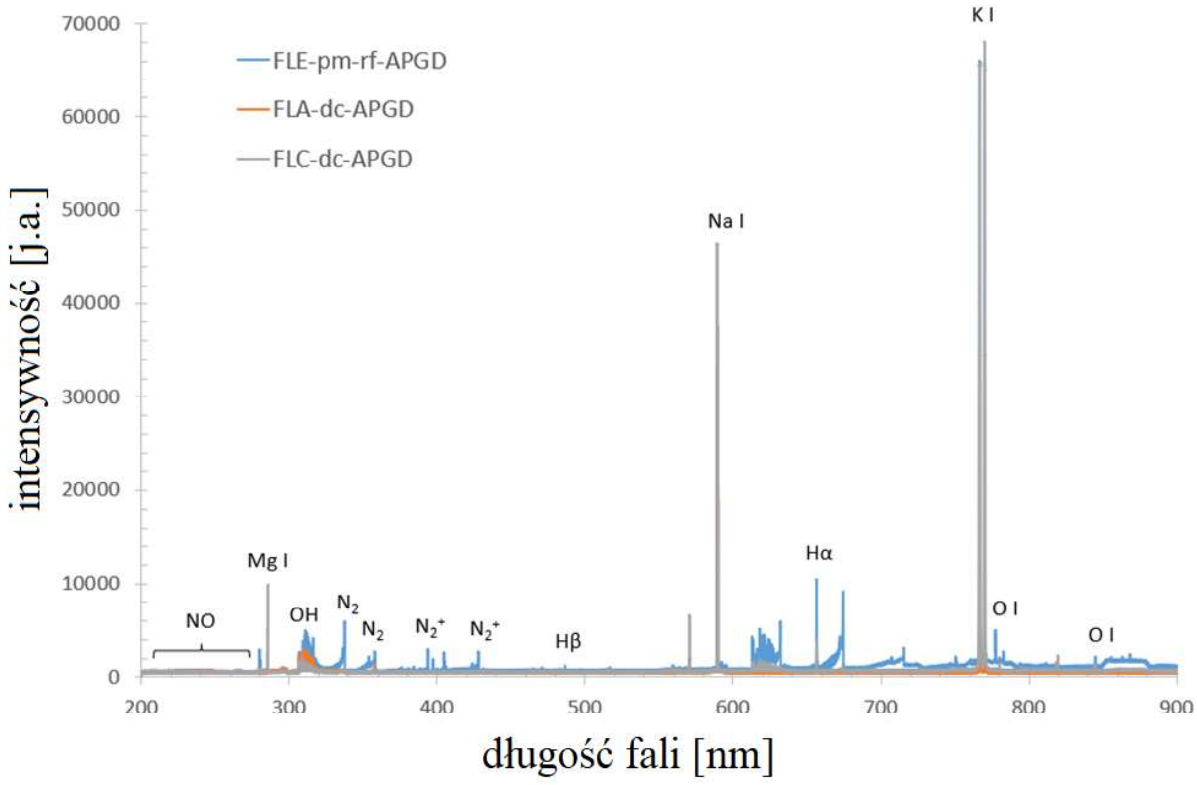
Najintensywniejszą zmianę wartości pH odnotowano po zastosowaniu systemu plazmowego FLE-APGD: z 3,69 do 3,59 dla wina czerwonego odpowiednio nietraktowanego i traktowanego i podobnie z 3,56 do 3,45 dla nietraktowanego oraz traktowanego wina białego. Wraz ze zmianą pH próbek zmieniała się również wartość ich przewodnictwa. Co ciekawe zmiany te nie były do siebie proporcjonalne i wynosiły: z 2,208 mS/cm do 3,129 mS/cm i z 2,147 mS/cm do 2,878 mS/cm dla FLC-APGD w winie czerwonym i białym, z 2,208 mS/cm do 2,360 mS/cm i z 2,147 mS/cm do 2,151 mS/cm dla FLA-APGD w winie czerwonym i białym oraz z 2,208 mS/cm do 2,606 mS/cm i z 2,147 mS/cm do 2,564 mS/cm dla systemu plazmowego FLE-APGD kolejno w winie czerwonym oraz białym. W przypadku systemu plazmowego FLC-dc-APGD powierzchnia ciekłej elektrody bombardowana była dodatnio naładowanymi jonami [63], dla systemu plazmowego FLA-dc-APGD były to elektrony przyśpieszane w polu elektrycznym [63]. Stąd przyjmuje się, że w przypadku systemu plazmowego FLE-pm-rf-APGD, powierzchnia roztworu bombardowana jest naprzemiennie dodatnio naładowanymi jonami/cząsteczkami oraz elektronami [64]. Sytuacja ta tłumaczy powyżej zaobserwowane zmiany parametrów fizykochemicznych ciekłej elektrody.

Interesujących wyników dostarczyła analiza frakcjonowana metali zawartych w badanych próbkach. Z eksperymentów wynika, że zastosowanie poszczególnych wyładowań typu APGD sprzyja rozkładowi większych związków organicznych zawartych w matrycy próbki i/lub rozpadowi związków koordynacyjnych jakie metale mogą tworzyć z związkami organicznymi (np. polifenole) . Tym samym „uwalniając" związane przez nie atomy różnych pierwiastków. Całkowita zawartość metali w próbce nie uległa zmianie (po uwzględnieniu odparowania części rozpuszczalnika wskutek zastosowanego wyładowania różnice w zawartości metali nie były istotne statystycznie), jednak zmiany ich rozkładu w poszczególnych frakcjach rozmiarowych po traktowaniu plazmą były znaczące.

Istotne pod względem zastosowania opisywanych wyładowań w analityce pierwiastkowej były również powstające w skutek ich trwania reaktywne formy tlenu i azotu (RONS, *ang. reactive oxygen/nitrogen species*). Jak przedstawiono na Rys. 23, wskutek zastosowania wyładowań typu APGD na widmie emisyjnym pojawiły się pasma oscylacyjne tlenku azotu NOγ($A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$) (pomiędzy 200 a 275 nm), z których najbardziej intensywne to przejścia 2-0 (204,7 nm i 205,2 nm), 1-0 (214,9 nm oraz 215,5 nm), 2-2 (221,6 nm i 222,2 nm), 3-4 (228,4 nm i 228,9 nm), 2-3 (230,9 i 231,6 nm), 0-1 (236,3 nm oraz 237,0 nm) i 0-2 (247,1 i 247,8 nm).

Podobnie zaobserwować można było wiele wzbudzonych pasm azotu cząsteczkowego z systemu N_2($C^3\Pi_u$-$B^3\Pi_g$) w przedziale między 290 a 440 nm. Ponadto, widoczne były dwie

intensywne linie pochodzące od cząsteczki OH (system $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$): 1-0 (282,8 nm) oraz 0-0 (308,9 nm). Dodatkowo pojawiło się również kilka linii systemu $B^2\Sigma_u^+$-$X^2\Sigma_g^+$ cząsteczki N_2^+: 0-0 (391,4 nm), 1-0 (427,8 nm) i 0-2 (470,9 nm). Przy wyższych długościach fali można było również zaobserwować linie pochodzące od tlenu atomowego (777,4 nm oraz 840,6 nm), oraz linie wodorowe (Hα przy 656,2 nm i Hβ przy 486,13 nm). Na prezentowanym widmie występują również intensywne linie atomowe Mg, Na oraz K. Są to pierwiastki obecne w dużej ilości w analizowanej próbce i mimo, iż metoda nie była optymalizowana do ich oznaczania, ich intensywność sugeruje, że badane układy można by z potencjałem rozwijać w kierunku analizy ilościowej tych pierwiastków w próbkach win.



Rys. 23. Widmo emisyjne próbki wina czerwonego traktowanej przez FLE-pm-rf-APGD, oraz FLA i FLC-dc-APGD. *Źródło Rysunku: SI Publikacja 4, opracowanie własne.*

W publikacji 4 przedstawiono i scharakteryzowano system do plazmowej obróbki win w przepływie ciągłym. Analiza pierwiastkowa i frakcjonowana wykazały zwiększony udział jonów metali we frakcji wysoce przyswajalnej (cząsteczki - kompleksy metali o rozmiarze < 5 kDa). Zwiększył się również udział związków fenolowych, co przy pozytywnych wynikach testów biologicznych na licznych liniach komórkowych sugeruje, że zimna plazma atmosferyczna poza zastosowaniem analitycznym może również służyć jako obiecujące

narzędzie do obróbki żywności w celu pozyskania żywności funkcjonalnej o lepszym parametrach np. odżywczych .

6. Podsumowanie

W niniejszej rozprawie doktorskiej zaprezentowano i omówiono konstrukcję stało i zmiennoprądowych przenośnych systemów analitycznych bazujących na APGD-OES. Przedstawione systemy są w stanie niewielkim kosztem konkurować z układami stosowanymi komercyjnie oraz często pozwalają osiągać niższe LOD wybranych pierwiastków niż komercyjne dostępne układy (np. F-AAS, ICP OES).

Praca została sporządzona w formie zbioru publikacji naukowych, w którym poruszone zostały różne aspekty i metody stosowane przy miniaturyzacji źródeł plazmowych. Publikacje 1 – 3 omawiają układy z dwoma stałymi elektrodami sprzężonymi z systemami generowania lotnych indywiduów, natomiast Publikacja 4 skupia się na oddziaływaniu plazmy z cieczami. Publikacja 1 omawia zastosowanie techniki PCVG oraz dodatku LMWOC w celu oznaczenia Hg w próbkach wód. Zastosowano tutaj zmiennoprądowy generator plazmy do analizy Hg. Publikacja 2 porusza aspekt stałoprądowego generatora plazmy w połączeniu z HG do analizy Ge, wraz z potencjalnymi wyzwaniami stawianymi przez geometrię komór GLS oraz wydzielający się w wyniku reakcji wodór cząsteczkowy. Publikacja 3 traktuje o alternatywnej metodzie oznaczania śladowej zawartości Hg z użyciem CVG oraz zatężania w układzie GT, porównując również efektywność generatorów stało i zmiennoprądowych. Publikacja 4 omawia interakcje zachodzące między plazmą a próbką do niej wprowadzaną w systemach FLA, FLC oraz FLE.

Prowadzone badania pozwoliły usystematyzować czynniki wpływające na sygnał analityczny w metodach HG, CVG i PCVG, tym samym przyczyniając się do postępu w rozwoju miniaturowych analitycznych metod plazmowych bazujących na APGD-OES. Opisywane prace miały na celu zaprezentowanie praktyczności opracowywanych systemów oraz przedstawiały realne wyzwania konstrukcyjne na różnych etapach ich konstrukcji. Zawarte tu badania mogą stanowić użyteczny punkt wyjściowy, lub też punkt odniesienia, do dalszych prac w tematyce miniaturyzacji źródeł wzbudzania zimnej plazmy atmosferycznej do zastosowania w optycznej spektrometrii emisyjnej.

Perspektywy Rozwoju Tematyki Badawczej

W literaturze stosunkowo niewiele mówi się o zastosowaniu układów zmiennoprądowych w zminiaturyzowanych systemach plazmowych w optycznej spektrometrii emisyjnej. Prawdopodobnie jest to gałąź, w której można dopatrywać się ciekawych odkryć w przyszłości. Ponadto rozwój technologii materiałowej powinien mieć pozytywny skutek na rozwój miniaturowych systemów plazmowych [65]. W dalszym ciągu potrzebne są odporne na erozję, temperaturę i niskie pH materiały o różnej przewodności elektrycznej, służące zarówno do konstrukcji elektrod jak i całych komór plazmowych. Niewiele jest też prac traktujących o mikroplazmach (ze stałymi i ciekłymi elektrodami) generowanymi pod różnymi ciśnieniami [66]. Prawdopodobnie w przyszłości powstaną również systemy tandemowe, tj. systemy w których np. zimna plazma atmosferyczna zostanie zastosowana do generowania lotnych indywiduów a następnie zimna plazma atmosferyczna innego rodzaju posłuży do ich atomizacji i wzbudzenia. W przyszłości należy dążyć do stworzenia w pełni autonomicznych i przenośnych systemów analitycznych (a nie samych źródeł wzbudzenia), ponieważ obecnie powstające systemy w dalszym ciągu nie są doskonałe i uniwersalne.

Bibliografia

[1] Sahin D., Atomic Spectroscopy, DOI: 10.5772/intechopen.89269

[2] Taylor A. Atomic spectroscopy, biomedical applications. In: Lindon CJ, Tranter EG, Koppanaal WD, editors. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. 3rd edn. Netherland: Elsevier Ltd; 2017. pp. 76-80, http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.04972-6

[3] Gilmutdinov A., Atomic Absorption, Theory. In: Lindon CJ, Tranter EG, Koppanaal WD, editors. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. 3rd edn. Netherland: Elsevier Ltd; 2017. pp. 44-51, http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00100-X

[4] Holcombe J., Farnsworth P., Atomic Emission and Fluorescence Theory, In: Lindon CJ, Tranter EG, Koppanaal WD, editors. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. 3rd edn. Netherland: Elsevier Ltd; 2017. pp. 52-57, http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00016-9

[5] Yuan X., Tang J., Duan Y., Microplasma Technology and Its Applications in Analytical Chemistry, Applied Spectroscopy Reviews 46 (2011) 581-605, https://doi.org/10.1080/05704928.2011.625748

[6] Pohl P., Gręda K., Dzimitrowicz A., Wełna M., Szymczycha-Madeja A., Leśniewicz A., Jamróz P., Cold atmospheric plasma-induced chemical vapor generation in trace element analysis by spectrometric methods, Trends in Analytical Chemistry 113 (2019) 234-245, https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.02.015

[7] Zhu Z., Chan G., Ray S., Zhang X., Hieftje G., Use of a Solution Cathode Glow Discharge for Cold Vapor Generation of Mercury with Determination by ICP-Atomic Emission Spectrometry, Anal. Chem. 80 (2008) 7043–7050, https://doi.org/10.1021/ac8011126

[8] Niessen W. Atmospheric Pressure Ionization in Mass Spectrometry, In: Lindon CJ, Tranter EG, Koppanaal WD, editors. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. 3rd edn. Netherland: Elsevier Ltd; 2017. pp. 31 - 36, http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00324-1

[9] Crookes W., On a fourth state of matter. Proc.Roy.Soc.Lond., 30 (1879–1880) 469–472, https://doi.org/10.1017/CBO9781139833615.016

[10] Ollegott K., Wirth P., Oberste-Belumann C., Awakowicz P., Muhler M., Fundamental Properties and Applications of Dielectric Barrier Discharges in Plasma-Catalytic Processes at Atmospheric Pressure, Chem. Ing. Tech. 92 (2020) 1–18, https://doi.org/10.1002/cite.202000075

[11] Cyganowski P., Terefinko D., Khan M., Motyka-Pomagruk A., Marzec M., Arabasz S., Sokołowski K., Pohl P., Bernasik A., Goleniewska A., Jamróz P., Dzimitrowicz A., Plasma synthesis of rhenium nanoparticles as an efficient alternative to platinum nanoparticles for nitroaromatic compound hydrogenations, Scientific Reports 15 (2025) 41789, https://doi.org/10.1038/s41598-025-25733-7

[12] Khan M., Dzimitrowicz A., Prusiński M., Motyka-Pomagruk A., Jamróz P., Cyganowski P., Łojkowska E., Śledź W., Pohl P., Coffee-mediated synthesis of silver nanoparticles showing antibacterial properties against economically important phytopathogens from the genus Pseudomonas, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 718 (2025) 136802, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.136802

[13] Domonkos M., Ticha P., Trejbal J., Demo P., Applications of Cold Atmospheric Pressure Plasma Technology in Medicine, Agriculture and Food Industry, Appl. Sci. 11 (2021) 4809, https://doi.org/10.3390/app11114809

[14] Talviste R., Galmiz O., Stupavska M., Tucekova Z., Kaarna K., Kovacik D., Effect of DCSBD plasma treatment on surface properties of thermally modified wood, Surfaces and Interfaces 16 (2019) 8-14, https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.04.005

[15] Cvelbar U., Walsh J., Cernak M., Vries H., Reuter S., Belmonte T., Corbella C., Miron C., Hojnik N., Jurov A., Puliyalil H., Gorjanc M., Portal S., Laurita R., Colombo V., Schafer J., Nikiforov A., Myodic M., Kylian O., Polak M., Labay C., Canal J., Canal C., Gherardi M., Bazaka K., Sonar P., Ostrikov K., Cameron D., Thomas S., Weltmann K., White paper on the future of plasma science and technology in plastics and textiles, Plasma Process Polym. (2018) e1700228, https://doi.org/10.1002/ppap.201700228

[16] Aleman C., Fabregat G., Armelin E., Buendia J., Llorca J., Plasma surface modification of polymers for sensor applications, J. Mater. Chem. B, 6 (2018) 6515-6533 https://doi.org/10.1039/C8TB01553H

[17] Talukdar P., Gohain R., Biswas S., Bala A., Cold Atmospheric Plasma in Biomedicine and Pharmacology: Multidisciplinary Perspectives on Therapeutic Applications, ACS Pharmacol. Transl. Sci. 9 (2026) 859–879, https://doi.org/10.1021/acsptsci.6c00042

[18] Simpson R., Cowin A., Derrick-Roberts A., Venn X., Models of Burn Injury Repair and Their Utility for Cold Atmospheric Plasma Research, Plasma Processes and Polymers 23 (2026) e70186, https://doi.org/10.1002/ppap.70186

[19] Banaszak A., Zyzak M., Wojnar A., Skoskiewicz-Malonowska K., Kepska M., Malicka B., Grzebieluch W., Pohl P., Terefinko D., Jamróz P., Dzimitrowicz A., Determination of physicochemical, cytotoxic, and whitening properties of plasma-activated liquids for their

potential use as mouthwashes, Toxicology in Vitro 113 (2026) 106203, https://doi.org/10.1016/j.tiv.2026.106203
[20] Banaszak A., Terefinko D., Motyka-Pomagruk A., Grzebieluch W., Wdowiak J., Pohl P., Śledź W., Malicka B., Jamróz P., Skoskiewicz-Malinowska K., Dzimitrowicz A., Possibilities of Application of Cold Atmospheric Pressure Plasmas in Dentistry—A Narrative Review, Plasma Processes and Polymers, 22 (2024) 2400246. https://doi.org/10.1002/ppap.202400246
[21] Cullen P., Lalor J., Scally L., Boehm D., Milosavljevic V., Bourke P., Keener K., Translation of plasma technology from the lab to the food industry, Plasma Process Polym. (2017) e1700085, https://doi.org/10.1002/ppap.201700085
[22] Nowak A., Jamróz P., Cyganowski P., Pohl P., Dąbrowski K., Zhou R., Motyka-Pomagruk A., Dzimitrowicz A., Plasma Chemistry and Plasma Processing 46 (2026) 19, https://doi.org/10.1007/s11090-025-10624-6
[23] Lenard K., Caban M., Dzimitrowicz A., Can Non-thermal Plasma be Effectively Applied for the Removal of Organic Pollutants in Soils? A Mini Review, Plasma Processes and Polymers 23 (2026) e114, https://doi.org/10.1002/ppap.70114
[24] Lenard K., Chawla Y., Caban M., Terefinko D., Motyka-Pomagruk A., Pohl P., Cyganowski P., Jamróz P., Dzimitrowicz A., Removal of diclofenac from different pharmaceutical matrices using non-thermal plasma technology: ecotoxicity studies, cost-benefit analysis, and current market scenario, Journal of Water Process Engineering 72 (2025) 107477, https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.107477
[25] Zhang S., Zeng X., Bai H., Zhang C., Shao T., Optical emission spectroscopy measurement of plasma parameters in a nanosecond pulsed spark discharge for CO_2/CH_4 dry reforming, S pectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 267 (2022) 120590, https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120590
[26] Evans E., Pisonero J., Smith C., Taylor R., Atomic spectrometry update: review of advances in atomic spectrometry and related techniques, J. Anal. At. Spectrom. 36 (2021) 868, https://doi.org/10.1039/D1JA90016A
[27] Karanassios V., Microplasmas for chemical analysis: analytical tools or research toys?, Spectrochimica Acta Part B 59 (2004) 909–928, https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.04.005
[28] Żyrnicki W., Low pressure plasma spectroscopy – Spectrochemical analysis, technology process investigation and fundamental spectroscopic data, Fres. J. Anal. Chem. 355 (1996) 461-466, https://doi.org/10.1007/s0021663550461
[29] Pohl P., Jamroz P., Greda K., Gorska M., Dzimitrowicz A., Welna M., Szymczycha-Madeja A., Five years of innovations in development of glow discharges generated in contact

with liquids for spectrochemical elemental analysis by optical emission spectrometry, Analytica Chimica Acta 1169 (2021) 338399, https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338399
[30] Bonchin S., Zoorob G., Caruso J., Atomic Emission, Methods and Instrumentation, In: Lindon CJ, Tranter EG, Koppanaal WD, editors. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. 3rd edn. Netherland: Elsevier Ltd; 2017. pp. 58-64, http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00101-1
[31] Duckworth D,. Atomic Spectroscopy, Forensic Science Applications In: Lindon CJ, Tranter EG, Koppanaal WD, editors. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. 3rd edn. Netherland: Elsevier Ltd; 2017. pp. 89-95, http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00001-7
[32] Hill S., Fisher A., Atomic Absorption, Methods and Instrumentation, In: Lindon CJ, Tranter EG, Koppanaal WD, editors. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. 3rd edn. Netherland: Elsevier Ltd; 2017. pp. 37-43, http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00099-6
[33] Hill S., Fisher A., Atomic Fluorescence, Methods and Instrumentation, In: Lindon CJ, Tranter EG, Koppanaal WD, editors. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. 3rd edn. Netherland: Elsevier Ltd; 2017. pp. 65-69, http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00371-X
[34] Kramida, A., Ralchenko, Y., Reader, J., and NIST ASD Team (2024). *NIST Atomic Spectra Database* (ver. 5.12), [Online]. Available: https://physics.nist.gov/asd [2026, May 19]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.,https://doi.org/10.18434/T4W30F
[35] Yin Y., Liu J., Jiang G., Photo-induced chemical-vapor generation for sample introduction in atomic spectrometry, Trends Trends in Analytical Chemistry, 30(2011) 1672-1684, https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.04.021
[36] Cai Z., Wang Z., Evaluation of solution anode glow discharge as a vapor generator in ICP-OES procedures: Application to highly sensitive determination of Cd and Hg, Analytica Chimica Acta 1203 (2022) 339724, https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.339724
[37] Górska M., Gręda K., Pohl P, On the coupling of hydride generation (HG) with flowing liquid anode atmospheric pressure glow discharge (FLA-APGD) for determination of traces of As, Bi, Hg, Sb and Se by optical emission spectrometry (OES), Talanta 222 (2021) 121510, https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121510
[38] Kliś T., Pohl P., Dzimitrowicz A., Jamróz P., Microplasma excitation source coupled with photochemically induced volatile species generation as a cost-effective tool for in situ mercury

pollution analyses, J. Anal. At. Spectrom., 39 (2024) 2982, https://doi.org/10.1039/D4JA00306C
[39] Pohl P., Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry, Trends in Analytical Chemistry, 23 (2004) 87-101, https://doi.org/10.1016/S0165-9936(04)00306-1
[40] Zheng C., Li Y., He Y., Ma Q., Hou X., Photo-induced chemical vapor generation with formic acid for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of mercury: potential application to mercury speciation in water, J. Anal. At. Spectrom., 20 (2005) 746-750, https://doi.org/10.1039/B503727A
[41] He Q., Qiao Y., Zhao M., Zhang J., High-yield sample introduction using nebulized film dielectric barrier discharge assisted chelate vapor generation for trace rare earth elements determination by inductively coupled plasma mass spectrometry, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 191 (2022) 106396, https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106396
[42] Covaci E., Senila M., Tanaselia C., Angyus S., Ponta M., Darvasi E., Frentiu M., Frentiu T., Highly sensitive eco-scale method for mercury determination in water and food using photochemical vapor generation and miniaturized instrumentation for capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry, J. Anal. At. Spectrom., 33 (2018) 799-808, https://doi.org/10.1039/C8JA00054A
[43] Liu S., Duan X.,Sun J., Determination of Cadmium in Water Samples by Electrochemical Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry Using Series Graphite Tubes as Electrolytic Cells under Constant Voltage, Anal. Sci., 36 (2020) 419–423. https://doi.org/10.2116/analsci.19P223
[44] Zheng C., Yang L., Sturgeon R., Hou X., UV Photochemical Vapor Generation Sample Introduction for Determination of Ni, Fe, and Se in Biological Tissue by Isotope Dilution ICPMS, Anal. Chem. 82 (2010) 3899–3904, https://doi.org/10.1021/ac1004376
[45] Cserfalvi T., Mezei P., Apai P., Emission studies on a glow discharge in atmospheric pressure air using water as a cathode, J. Phys. D: Appl. Phys. 26 (1993) 2184, https://doi.org/10.1088/0022-3727/26/12/015
[46] Greda K., Swiderski K., Jamroz P., Pohl P., Flowing Liquid Anode Atmospheric Pressure Glow Discharge as an Excitation Source for Optical Emission Spectrometry with the Improved Detectability of Ag, Cd, Hg, Pb, Tl, and Zn, Anal Chem. 88 (2016) 8812-8820, https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02250
[47] Gorska M., Greda K., Pohl P., Determination of bismuth by optical emission spectrometry with liquid anode/cathode atmospheric pressure glow discharge, J. Anal. At. Spectrom., 36 (2021) 165-177, https://doi.org/10.1039/D0JA00401D

[48] Świderski K., Pohl P., Jamróz P., A miniaturized atmospheric pressure glow microdischarge system generated in contact with a hanging drop electrode – a new approach to spectrochemical analysis of liquid microsamples, J. Anal. At. Spectrom., 34 (2019) 1287-1293, https://doi.org/10.1039/C9JA00038K
[49] Yu J., Yin L., Lu Q., Feng F., Kang Y., Luo H., Highly sensitive determination of mercury by improved liquid cathode glow discharge with the addition of chemical modifiers, Analytica Chimica Acta 1131 (2020) 25-34, https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.050
[50] Borkowska-Burnecka, J., Żyrnicki, W., Wełna, M., Jamróz, P., & Jamroz, P. Electron Density from Balmer Series Hydrogen Lines and Ionization Temperatures in Inductively Coupled Argon Plasma Supplied by Aerosol and Volatile Species. International Journal of Spectroscopy, (2016) 1-9. https://doi.org/10.1155/2016/7521050
[51] Greda K., Jamroz P., Pohl P., Coupling of cold vapor generation with an atmospheric pressure glow microdischarge sustained between a miniature flow helium jet and a flowing liquid cathode for the determination of mercury by optical emission spectrometry, J. Anal. At. Spectrom. 29 (2014) 893–902, https://doi.org/10.1039/C3JA50395J
[52] Dvorák P., Dwivedi V., Mrkvicková M., Bolouki N., Medek T., Svoboda M., Velásquez F., Kratzer J., Dedina J., Fluorescence of Atomic Germanium – Solution of Excitation Transfer, Journal of Fluorescence 35 (2025) 8889–8897, https://doi.org/10.1007/s10895-025-04220-2
[53] Gręda K., Kratzer J., Vlckova N. ,Pohl P., A novel atmospheric pressure glow discharge system for sensitive determination of As, Sb, and Se by optical emission spectrometry following their hydride generation, Spectrochim. Acta B 213 (2024) 106879, https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.106879.
[54] Greda K., Gorska M., Welna M., Jamroz P., Pohl P., In-situ generation of Ag, Cd, Hg, In, Pb, Tl and Zn volatile species by flowing liquid anode atmospheric pressure glow discharge operated in gaseous jet mode – evaluation of excitation processes and analytical performance, Talanta 199 (2019) 107–115, https://doi.org/ 10.1016/j.talanta.2019.02.058.
[55] Farías S., Smichowski P., Determination of germanium at trace levels in environmental matrices by chloride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, J. Anal. At. Spectrom. 14 (1999) 809–814, https://doi.org/10.1039/A808981G
[56] Lopez-Molinero A., Villareal A.,Andia D., Velilla C., Castillo J., Volatile germanium tetrachloride for sample introduction and germanium determination by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, J. Anal. At. Spectrom. 16 (2001) 744–749, https://doi.org/10.1039/B009937F

[57] Nakata F., Sunahara H., Fujimoto H., Yamamoto M., Kumamaru T., Determination of germanium by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with flow injection, J. Anal. At. Spectrom. 3 (1988) 579–582, https://doi.org/10.1039/ja9880300579
[58] Machado R., Amaral C., Nobrega J., Nogueira A., Multielemental determination of As, Bi, Ge, Sb, and Sn in agricultural samples using hydride generation coupled to microwave-induced plasma optical emission spectrometry, J. Agric. Food Chem. 65 (2017) 4839–4842, https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b01448
[59] Rong R., Cai Z., Li X., Wang Z., Ultra-sensitive determination of mercury by atmospheric pressure glow discharge atomic emission spectrometry coupled with cold vapor generation, J. Anal. At. Spectrom. 37 (2022) 2377–2382. https://doi.org/10.1039/d2ja00257d.
[60] Gorska M., Greda K., Pohl P., On the coupling of hydride generation (HG) with flowing liquid anode atmospheric pressure glow discharge (FLA-APGD) for determination of traces of As, Bi, Hg, Sb and Se by optical emission spectrometry (OES), Talanta 222 (2021) 121510. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121510
[61] Greda K., Kurcbach K., Ochromowicz K., Lesniewicz T., Jamroz P., Pohl P., Determination of mercury in mosses by novel cold vapor generation atmospheric pressure glow microdischarge optical emission spectrometry after multivariate optimization, J. Anal. At. Spectrom. 30 (2015) 1743–1751. https://doi.org/10.1039/C5JA00170F.
[62] Zabell A., Foxworthya T., Eaton K., Julian R., Diagnostic application of the exponentially modified Gaussian model for peak quality and quantitation in high-throughput liquid chromatography–tandem mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1369 (2014) 92–97, http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2014.10.005
[63] Shirai, N., Uchida, S., Tochikubo, F.,Synthesis of metal nanoparticles by dual plasma electrolysis using atmospheric dc glow discharge in contact with liquid. Japanese Journal of Applied Physics, 53 (2014) 046202, https://doi.org/10.7567/JJAP.53.046202
[64] Dzimitrowicz, A., Bielawska-Pohl, A., DiCenzo, G. C., Jamroz, P., Macioszczyk, J., Klimczak, A., & Pohl, P. Pulse-modulated radio-frequency alternating-current-driven atmospheric-pressure glow discharge for continuous-flow synthesis of silver nanoparticles and evaluation of their cytotoxicity toward human melanoma cells. Nanomaterials, 8 (2018) 398, https://doi.org/10.3390/nano8060398
[65] Pohl P., Dzimitrowicz A., Cyganowski P., Jamróz P., Kulkarni A., Influence of cold plasma on microbiological, chemical, and sensory properties of beverages, Developments in

Food Quality and Safety (2025) 125-148, https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15732-5.00005-8

[66] Kowalczyk K., Gręda K., Pohl P., Elevated-pressure solution cathode glow discharge (SCGD) for more sensitive multi-element analysis by optical emission spectrometry (OES), Talanta 298 (2026) 128902, https://doi.org/10.1016/j.talanta.2025.12890

Praca 1

Tymoteusz Kliś, Paweł Pohl, Anna Dzimitrowicz, Piotr 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.** 2024, vol. 39, nr 12, s. s. 2982-2991, https://doi.org/10.1039/D4JA00306C

JAAS

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

TECHNICAL NOTE

View Article Online
View Journal | View Issue

Check for updates

Cite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2024, **39**, 2982

A miniaturized microplasma excitation source coupled with photochemically induced volatile species generation as a cost-effective tool for *in situ* mercury pollution analyses †

Tymoteusz Klis, Pawel Pohl, Anna Dzimitrowicz and Piotr Jamroz *

A new portable miniaturized atmospheric microplasma discharge (μAPD) system coupled with the optical emission spectrometry (OES) detection for the determination of Hg in water samples was developed. The device was built from cheap, easily replaceable, and commercially available parts and was able to work with the photo-induced chemical vapor generation (PCVG). To optimize the photochemical volatile Hg generation process, a wide range of low molecular weight organic compounds (LMWOCs), namely formic, oxalic, acetic, propionic, and malonic acids, in addition to methanol, ethanol, glycerin, ethylene glycol, formaldehyde, and acetaldehyde, were tested to establish their influence on the signal of Hg. To assess the excitation and atomization potential of the newly developed μAPD system and its impact on the analytical performance of this microplasma excitation source, the plasma temperatures and the electron number density were evaluated. The analytical figures of merit were determined for the coupled PCVG-μAPD system. Additionally, the usability of the method was tested in reference to the analysis of selected environmental samples, *i.e.*, tap, well, and river water spiked with Hg. A recovery test was also performed to evaluate the accuracy of the method. The examined analytical system allowed to detect Hg in water at a level lower than 0.33 μg L^{-1} when operating it at relatively low sample flow rates (2 mL min^{-1}) and Ar supporting and plasma forming gas rates (20 mL min^{-1}). The precision of measurements was better than 5% for formic acid. We believe that the presented system might be an attractive, cheaper alternative to commercial, highly expensive systems, *e.g.* based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES).

Received 26th August 2024
Accepted 21st October 2024

DOI: 10.1039/d4ja00306c

rsc.li/jaas

Open Access Article. Published on 22 October 2024. Downloaded on 10/27/2025 6:22:19 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

1. Introduction

Mercury (Hg) is a toxic element known for its mobility and persistence in the natural environment.[1] It is well known that Hg exhibits the intense negative chemical and biological activity and enters the environment through natural processes or improper human activities.[1] As a consequence, the concentration of Hg in different parts of the environment is crucial to be monitored, particularly in the case of water consumed by living organisms. The negative impact of Hg on humans is associated with the exposure to this element through different routes, *e.g.*, inhalation, skin contact, or ingestion. For this reason, determining both the presence and concentration of Hg in the natural environment is of great concern. Currently, the most common techniques used to determine Hg in liquid samples are atomic fluorescence spectrometry (AFS) and the chemical vapour generation (CVG) associated with atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES), microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS).[2,3] Although reliable and precise, the mentioned analytical techniques involve instruments that are large, heavy, and restricted to use under stable environmental conditions (such as properly equipped laboratories).[4] For these reasons, it is desirable to develop an apparatus that would be relatively inexpensive and portable and work under a wider range of atmospheric conditions, making it useable in the field analyses with the highest possible stability and the lowest limits of detection (LODs).

Due to the low transport efficiencies related to the size of the instruments used and the significant matrix interferences associated with the direct introduction of samples into excitation and ionization sources or atomization cells in the case of atomic spectrometry methods, it is necessary to develop an indirect approach for the introduction of analytes that could solve the above-mentioned issues.[5] One such approach is the

Department of Analytical Chemistry and Chemical Metallurgy, Faculty of Chemistry, Wroclaw University of Science and Technology, Wybrzeze Stanislawa Wyspianskiego 27, Wroclaw 50-370, Poland. E-mail: piotr.jamroz@pwr.edu.pl; Fax: +48 71 320 38 07; Tel: +48 71 320 38 07

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: https://doi.org/10.1039/d4ja00306c

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2024

Open Access Article. Published on 22 October 2024. Downloaded on 10/27/2025 6:22:19 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

CVG, which is generally divided into two main branches.[5,6] One of them is the generation of Hg vapour, including the chemical vapors of the selected group of elements, *i.e.*, hydrides of As, Bi, Ge, Pb, Sb, and Se, with reducing agents such as $NaBH_4$ or $SnCl_2$ (only for Hg). The other is the photo-induced CVG (PCVG), in which the reaction is propagated by the use of the UV irradiation only and one or more additional organic compounds. As such, there is no need to use such reagents like $NaBH_4$/KBH_4/$SnCl_2$, which are toxic and accompanied by the overproduction of H_2 (the case of $NaBH_4$/KBH_4), deteriorating the performance of common excitation, ionization or atomization sources. In addition to those two modes of the volatile species generation of given analytes, it is necessary to mention that the cold atmospheric plasma-induced CVG[7] is also researched for Hg as well as some other techniques, including the electrochemical hydride generation, the alkylation, the chelation, or the microwave-assisted oxidation.[6]

The coupling of the miniaturized plasma sources with CVG techniques has been successfully achieved by a few scientific groups so far. Rong *et al.*[8] coupled atmospheric pressure glow discharge (APGD) optical emission spectrometry (OES) with the CVG of Hg, using $NaBH_4$ as the reducing agent. The authors reported a relatively low LOD of Hg (0.26 μg L^{-1}), achieved by applying a low-cost and low-power apparatus. Similarly, Yuan *et al.*[9] reported promising results for the OES determination of Hg using a point discharge microplasma as the excitation source and the introduction of Hg in the form of vapors produced in the CVG reaction with KBH_4. The LOD of Hg achievable with the developed system was 0.15 μg L^{-1}. Zheng *et al.*[10] presented an alternative to the abovementioned technique for the generation of the Hg vapors, specifically the PCVG in the presence of formic acid. The LOD of Hg obtained for this method was at an extreme level, reaching 0.003 μg L^{-1}. Recently, researchers have also developed portable analytical systems based on the 3D printing technique. Accordingly, Yang *et al.*[11] proposed a dual mode CVG/PCVG micro-point discharge (μPD) system for the OES determination of inorganic and organic Hg species. The LOD of inorganic Hg was 0.1 μg L^{-1} in this case. Similarly, Li *et al.*[12] presented the same system for detecting inorganic Hg at a level above 0.1 μg L^{-1}.

In this research, a new, inexpensive, and low-power high-voltage alternating current (HV-ac) microplasma discharge (μAPD) source combined with the PCVG technique was developed and proposed for the determination of Hg in water samples. After the optimization of the system, the analytical performance of the PCVG-μAPD-OES method was evaluated. The possible interference in the case of the PCVG process was studied and the effectiveness of the PCVG of Hg was assessed. Additionally, the plasma parameters, *i.e.*, the optical microplasma discharge temperatures and the electron number density, were determined for μAPD and PCVG-μAPD systems and compared. The PCVG-μAPD-OES method was validated, while its applicability was tested in the analysis of environmental water samples for the Hg content as an alternative and cheaper technique for the Hg determination. To the best of our knowledge, this is the first work where such an approach has been proposed, optimized, and validated.

2. Experimental

2.1. Microplasma device and instrumentation

A scheme of the μAPD system is presented in Fig. 1. Briefly, the device consists of a small sized quartz reactor (OD of 10 mm and length 30 mm) with a sharpened solid tungsten electrode (ID of 1.0 mm) and a hollow tungsten electrode (OD of 3.0 mm and ID of 1.5 mm). The distance between the electrodes was adjusted to 1.0 mm for the highest plasma stability. The microplasma was maintained in an open-air atmosphere. The HV-ac power supply was a laboratory-made device based on a commercially available and cheap (~10 USD) neon power supply (Hongba, China). The power supply was operated at a maximum voltage of 5 kV and an output current of 30 mA, and connected to a step-down input voltage converter. It should be noted that this HV-ac power supply consumed only up to ~10 W and can be powered by a battery. As plasma-supporting and carrier gas of the generated volatile Hg species, argon (Ar 5.0 SIAD, Poland) was applied. Miniature flow rates of Ar were used, *i.e.*, within 10–120 mL min^{-1} (sccm – standard cubic centimeters per min at STP), and controlled using a Tylan General system, including an RO-28 gas flow meter and an F-2900 flow controller. The μAPD system was coupled with a PCVG quartz photoreactor (see Fig. 1). Sample solutions were introduced into the PCVG reactor with a 3-chanell ISM4312 peristaltic micropump (Ismatec, USA) and UV-irradiated. As a source of the UV radiation, a commercially available PURITEC HNS S 9 W UVC lamp (Osram, Germany) was used. The UV radiation was isolated from the environment using an aluminum foil. The foil served a dual purpose: its primary function was to protect the operator from the harmful UV radiation, while also reflecting the radiation near the reactor, potentially enhancing the irradiation efficiency. The emission spectrum of the UV-radiation lamp was recorded and is presented in Fig. S1.† As can be seen from Fig. S1,† the most intense radiation of this lamp was the UV-C region (approximately 50% of the total UV radiation). Additionally, a strong atomic emission line of Hg (Hg I) was observed at 253 nm. After the UV irradiation of the sample solutions, they were transported into a gas–liquid phase separator (GLS) chamber, where a stream of Ar swept the volatile Hg species and separated them from the liquid medium. Then, the volatile Hg species were introduced in the stream of Ar into the μAPD zone *via* the hollow tungsten electrode, while the liquid wastes were drained from the system at a flow rate equal to the sample flow rate, so as to maintain a stable liquid level in the GLS chamber (the waste pump was started 1 min after the system started). The photoreactor and the GLS chamber were cleaned by using 5% (m m^{-1}) HNO_3.

The radiation emitted by the μAPD was collimated by using an achromatic UV lens ($f = 60$) and focused on an entrance slit (10 μm) of a Shamrock SR500 (Andor, UK) spectrograph. The spectrometer was equipment with two holographic gratings: 1800 and 1200 grooves per mm, for the spectral ranges 200–400 nm and 400–900 nm, respectively. For the detection of the radiation emitted by the μAPD source, a Newton DU-940 CCD camera (Andor, UK) with the pixel dimensions 1024 × 256 was

Open Access Article. Published on 22 October 2024. Downloaded on 10/27/2025 6:22:19 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

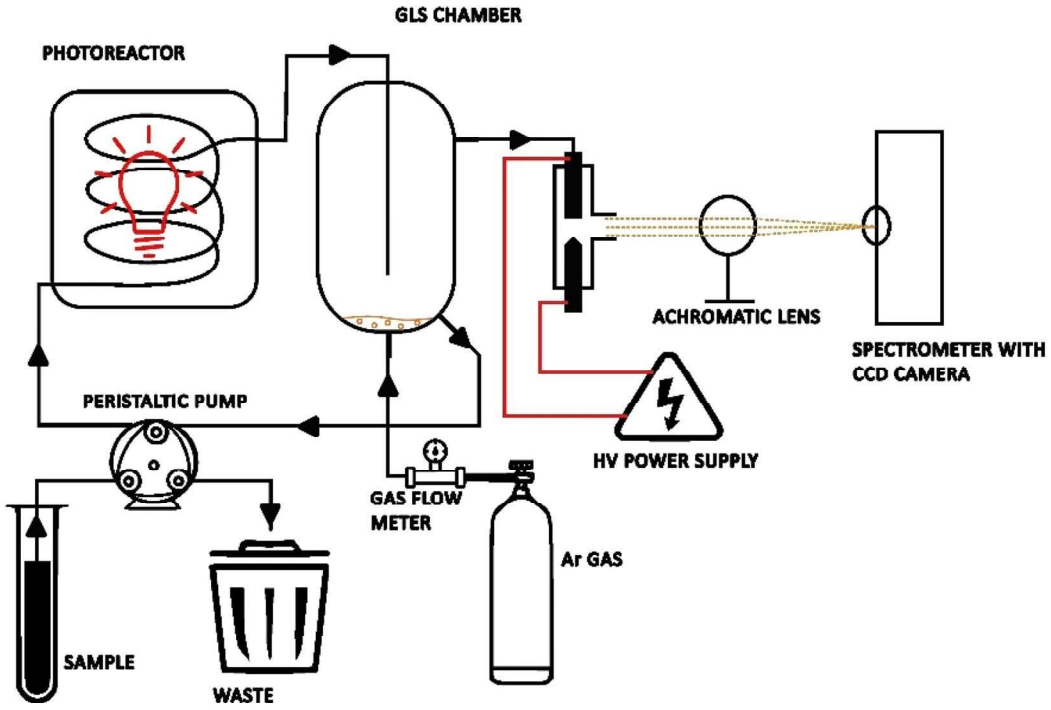


Fig. 1 A representative scheme of the system (not in scale) of the μAPD coupled with the photoreactor (PCVG) system.

applied. The CCD camera was operated in full vertical binning mode (FVB) with an integration time of 0.1 s and a 10-fold accumulation. The measured signals, being the intensities of the Hg I emission line at 253.7 nm, were background corrected, using a two-point correction method on one side of the recorded line profile.

2.2. Reagents and sample preparation

All chemical compounds used during the experiments were at least of analytical grade. Water solutions were prepared with deionized water (>20 MΩ cm) obtained with a DL3-400 water deionizing system (Polwater, Poland). A stock solution of Hg (1000 mg L^{-1}) and an ICP multi-element solution containing Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Te, Ti, and Zn at concentrations of 100 mg L^{-1} were obtained from Supelco (Germany). Other reagents, low-molecular weight organic compounds (LMWOCs), including acetic acid (Sigma-Aldrich, Germany), formic acid, methanol and formaldehyde (POCH, Poland), as well as propionic acid, oxalic acid, malonic acid, glycerol, ethylene glycol, acetaldehyde and ethanol (Stanlab, Poland), were also applied for the PCVG reaction. The Hg and multi-element solutions were prepared by proper dilutions of the stock solutions. The following water samples, *i.e.*, tap water (collected from Wroclaw city, Poland), river water (collected from the Odra river in Wroclaw, Poland), and well water (collected from Debica city, Poland), were analyzed. The pH of the analyzed samples was 7.5–8. The samples were collected into 0.5 L precleaned plastic containers. Next, the water samples were filtered through 0.45 μm PTFE syringe filters. The determination of Hg by the PCVG-μAPD-OES method in water samples was performed using the calibration curve with 9 standard solutions. For that purpose, HCOOH at a final concentration of 8% (m m^{-1}) was added to the analyzed solutions of water samples and standards. Appropriate blank solutions were also prepared and analyzed. A spike-and-recovery study was also carried out. For that purpose, the analyzed water samples were spiked with Hg. For examining the hardness of the analyzed water samples, the complexometric titration method with EDTA and Eriochrome Black T was used.[13]

2.3. The determination of microplasma parameters

The rotational temperature (T_{rot}) of OH and N_2, *i.e.*, T_{rot}(OH) and $T_{rot}(N_2)$, was estimated by fitting the experimental emission spectra of these molecules with their vibrational-rotational spectra simulated by using the Liftbase (in the case of OH) and Specair (in the case of N_2) computer programs. For that purpose, the OH band spectra (for the A-X system and the (0–0) transition) in the range of 306–310 nm, with the band head at 309.0 nm, and the N_2 band spectra (for the C–B system and the (0–2) transition) in the range of 376–380 nm, with the band head at 380.2 nm, were acquired and analyzed. A similar procedure was applied to determine the vibrational temperature of N_2 – $T_{vib}(N_2)$; here, four bands of the N_2 (C–B) system, corresponding to the (0–2), (1–3), (2–4), and (3–5) transitions, were taken into account. The excitation temperature of the H atoms (T_{exc}(H)) was determined using the two emission line method for two prominent lines, *i.e.*, H_α at 656.2 nm and H_β at 486.1 nm. The electron number density (n_e) was estimated on the basis of the Stark broadening of the H_β line. For that purpose, the experimental profile of the H_β line was fitted using

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2024

Open Access Article. Published on 22 October 2024. Downloaded on 10/27/2025 6:22:19 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

the Voight line algorithm and only the Lorentz full width at half maximum (FWHM) was considered when calculating the Stark broadening. The van der Waals broadening of the H_β line was included in the calculations. All necessary details on the determination of $T_{rot}(OH)$, $T_{rot}(N_2)$, $T_{vib}(N_2)$, $T_{exc}(H)$ and n_e are given in our earlier work.[14]

3. Results and discussion

3.1. Optical characteristics of atmospheric microplasma discharge

A typical optical emission spectrum in the range near the Hg I line at 253.7 nm (240–267 nm spectra zone for the CCD camera) for the μAPD excitation source without and with the PCVG system is presented in Fig. 2. For the PCVG, the concentration of Hg was 50 μg L^{-1}. Moreover, the addition of 8% (m m^{-1}) HCOOH was applied in the case of the PCVG reaction system. It should be noted that in the case of the PCVG-μAPD system, the Hg line with an excitation energy of 5.3 eV was observed at 253.7 nm due to the generation of the Hg volatile species in the PCVG reactor and their transport in the Ar (plasma-supporting and carrier gas) stream into the μAPD zone. Furthermore, multiple NO bands belonging to the γ-system of the ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) transition were also observed in the spectra of both μAPD systems. The main NO bands of this system were for the following transitions: (1–3) at 244.0 and 244.7 nm, (0–2) at 247.1 and 247.8 nm, (1–4) at 255.0 and 255.9 nm, and (0–3) at 258.7 and 259.6 nm. Additionally, the OH band (2–0) at 262.2 nm was clearly observed in the system with the PCVG, resulting from the transport of the H_2O vapour into the microplasma zone.

It was noted that the NO (A-X) bands were clearly visible in the emission spectrum of the μAPD system without the PCVG reactor. The NO molecule was likely formed from N_2 and O_2 present in the surrounding air atmosphere due to the following plasma chemical processes: $N_2 + O = NO + N$ and $N + O_2 = NO + O$. The intensity of the abovementioned NO bands in the case of the μAPD system combined with the PCVG reactor was, however, almost 3-times lower than that in the case of the μAPD system. Since the presence of the NO bands near the Hg I line could be a possible source of the background signal fluctuation and the signal to background ratio lowering, the less intensive spectrum of the NO bands, particularly those for the (1–4) transition, was really promising and quite convenient. The decrease in the NO emission intensity was probably due to the quenching of the excited states of NO, *i.e.*, NO(A), by the H_2O vapor (when the liquid sample was introduced into the photo-reactor) and/or H_2 (product of the destruction of LMWOCs).[14]

The emission spectra were also collected in a wider spectral range, *i.e.*, 200–900 nm, in order to identify the reactive species in the studied μAPD and PCVG-μAPD systems. Apparently, the NO (A-X) and N_2 (C–B) emission bands were mainly identified in the 200–400 nm spectral region for both systems. The most intense bands of the N_2 (C–B) system were noted at 337.1 nm (0–0), 357.7 nm (0–1) and 380.2 nm (0–2). Three strong bands of OH (A-X) with the bandheads at 262.2 nm (2–0), 289.3 nm (1–0) and 309.4 nm (0–0) were also easily excited in the case of the μAPD and PCVG-μAPD systems. Additionally, the atomic lines of H (H I at 486.1 nm and 656.2 nm) and O (O I at 777.4 and 844.6 nm), and multiple atomic lines of Ar (Ar I) in the range of 650–900 nm (with the excitation energy within 13–15 eV) were observed in both systems. It was found that the introduction of the volatile Hg species by using the PCVG reactor into the μAPD caused the growth of the intensity of the H I lines and the OH bands, probably due to the enhanced production of the H radicals in the case of the PCVG process and/or the transport of H_2O vapor into the excitation source. In contrast, the intensity

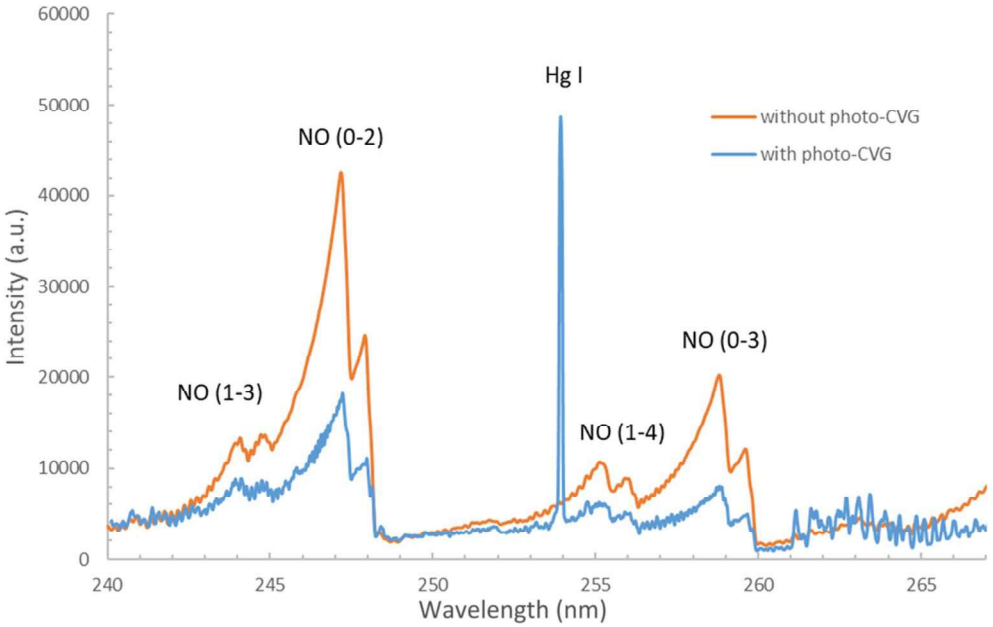


Fig. 2 The optical emission spectrum of the microplasma discharge (μAPD) source with and without the photo-chemical vapour generation system.

Open Access Article. Published on 22 October 2024. Downloaded on 10/27/2025 6:22:19 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

Table 1 The spectroscopic parameters determined for the miniaturized atmospheric microplasma discharge (μAPD) system with and without the photochemical vapor generation (PCVG) system. Tthe addition of 8% (m m^{-1}) formic acid was applied in the case of the PCVG reaction

	$T_{rot}(N_2)$, K	$T_{rot}(OH)$, K	$T_{vib}(N_2)$, K	$T_{exc}(H)$, K	$n_e/10^{14}$, cm^{-3}
PCVG-μAPD	1200 ± 100	3100 ± 90	4970 ± 640	4800 ± 500	2.8 ± 0.2
μAPD	810 ± 100	2490 ± 140	3810 ± 360	5400 ± 500	3.3 ± 0.2

of the N_2 and NO bands decreased, possibly due to the quenching of the excited states of N_2 and/or NO by for example H_2O and/or H_2.[14]

3.2. Spectroscopic characterization of the atmospheric microplasma discharge

The selected spectroscopic parameters, *i.e.*, $T_{rot}(OH)$, $T_{rot}(N_2)$, $T_{vib}(N_2)$, $T_{exc}(H)$ and n_e, were determined for the μAPD system with or without the PCVG system in order to evaluate the excitation and atomization potential of the newly developed excitation microsource. The results are presented in Table 1. $T_{rot}(N_2)$ and $T_{rot}(OH)$ as well as $T_{vib}(N_2)$ were clearly higher in the case of the PCVG-μAPD system as compared to those assessed for the μAPD system. This could probably be a result of the transport of H_2O vapor in the stream of Ar (plasma-supporting and cold vapour of Hg carrier gas) into the μAPD system. In contrast, $T_{exc}(H)$ and n_e were higher in the case of the μAPD than those assessed for the system combined with the PCVG system. This pointed out that the electrons could be consumed by the H_2O vapor and/or the possible products of the decomposition of the low-molecular weight organic compounds (LMWOCs) applied for the PCVG process.

As can be seen from Table 1, for both examined μAPD systems $T_{rot}(OH)$ was higher than $T_{rot}(N_2)$. The difference between these temperatures for a given system was about 1900 K (PCVG-μAPD) and 1700 K (μAPD). It could be presumed that the formation of the OH molecules, mainly coming from the H_2O vapor, occurred in the plasma filament zone, while the excitation of the N_2 molecules, coming from the open-air atmosphere, possibly occurred in the region of discharge outside this filament zone. Thus, $T_{rot}(OH)$ could represent the gas temperature of the filament zone, while $T_{rot}(N_2)$ could relate to the mean gas temperature in the outside filament zone. Finally, for both μAPD systems examined here, the following relationship between the temperatures was observed: $T_{rot}(N_2) < T_{rot}(OH) < T_{vib}(N_2) \leq T_{exc}(H)$. This inequality of the optical temperatures indicated a high nonequilibrium state of the studied μAPD systems. Moreover, estimated T_{rot} in the filament zone of the microdischarge (3100 K for the PCVG-μAPD and 2490 K for the μAPD), T_{exc} (~4800–5400 K) and n_e (~3×10^{14} cm^{-3}), though lower than those in ICP, *i.e.*, 3500–4000 K, 6000–7800 K and ~10^{15} cm^{-3}, respectively,[15] are sufficiently high to enable the efficient atomization and/or excitation of samples. The power density of both μAPD systems was estimated to be 12 kW cm^{-3} and was about 2- and 20-fold higher than the power density assessed for the APGD sustained in contact with a flowing liquid cathode (FLC) and a typical ICP system, respectively.[16] The latter parameter was relatively high, primarily due to the small volume of the studied discharge.

3.3. Optimization of the μAPD system for the determination of Hg

The selected factors that influence the intensity of the Hg signal in the PCVG-μAPD-OES method were investigated to optimize the overall response of the analytical system. The sample and gas flow rates, along with the concentration of LMWOCs (alcohols, aldehydes and acids), were selected as the most important ones and examined accordingly. All experimental data were recorded using an Andor SR-500i spectrometer, monitoring the Hg I line at 253.7 nm. The intensity of this line was background-corrected, and the two-point correction method was applied.

3.3.1 Effect of the plasma-supporting and carrier Ar flow rate. The importance of the Ar stream and its flow rate for the performance of the system was twofold: it was necessary both for sustaining and operating the μAPD and for carrying the volatile Hg species from the GLS to the excitation source. To find the optimal Ar flow rate, the net intensities of the signal of Hg (at a concentration of 50 μg L^{-1}) were examined as a function of a miniature Ar flow rate within the range of 10–120 mL min^{-1} (see Fig. 3a). As can be observed, the most optimal Ar flow rate for this system was 20 mL min^{-1}. This value was at least 10 times lower than those reported for other similar systems and was likely related to the low dimensions of the PCVG reactor and the μAPD system.[17,18] In general, the trend observed for the impact of the Ar flow rate in the present work was similar to those reported in the literature.[17]

3.3.2 Effect of the sample flow rate. As is presented in Fig. 3b, the increase of the sample flow rate resulted in a non-linear increase in the net intensity of the measured Hg signal. Although a further enhancement of the signal of Hg with a higher sample throughput could be possible, it was decided not to exceed the sample flow rate above 2 mL min^{-1} to minimize the use of the samples. It was presumed that the sample flow rate had a direct impact on the photo-irradiation time of the analyzed samples. The quartz coil around the UV light source had an internal volume of approximately 0.65 mL, which, considering a sample flow rate of 2 mL min^{-1}, corresponded to a UV irradiation time of 20 s. This value was consistent with those available in the literature on the PCVG of Hg combined with different methods.[5]

3.3.3 Influence of low-molecular weight organic compounds. LMWOCs are often used in the PCVG because they decomposed into certain reactive radicals (*e.g.* H, CO,) by the UV irradiation and that species caused the reduction of the Hg(II)

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2024

Open Access Article. Published on 22 October 2024. Downloaded on 10/27/2025 6:22:19 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

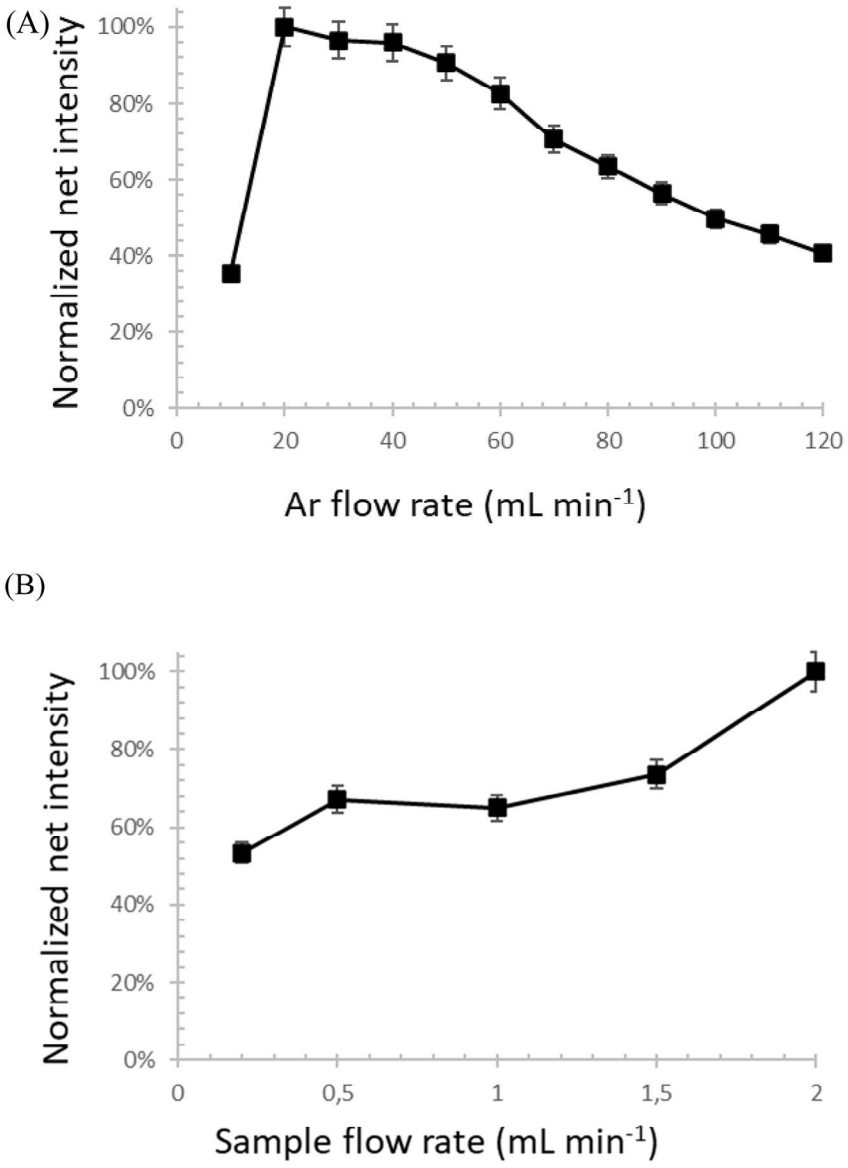


Fig. 3 The normalized net intensity of the Hg I line as a function of (A) the Ar flow rate and (B) the sample flow rate detected for 8% m m^{-1} HCOOH.

ions into the volatile Hg species.[18] In this work, a wide range of organic compounds, *i.e.*, alcohols (methanol, ethanol, glycerol, and ethylene glycol), aldehydes (formaldehyde and acetaldehyde), and carboxylic acids (formic, oxalic, acetic, propionic and malonic acid), were tested. The influence of the concentration of these compounds in the sample solutions (in the range of 2–10% m m^{-1}) on the signal of Hg was studied (see Fig. 4).

It was found that for ethanol, methanol, acetaldehyde, and formaldehyde, the normalized net intensity of Hg I was lower than 10%, irrespectively of the concentration of the LMWOC used (2–10% m m^{-1}). The signal of Hg rather slightly depended on the concentration of these compounds in the solution. This indicated that the reduction of the Hg(II) ions to the volatile Hg species in the presence of these compounds under the UV irradiation was insignificant. For other LMWOCs, such as propionic acid, malonic acid, formic acid, glycerin and ethylene glycol, the growth of their concentration in the range from 2 to 10% caused an increase in the normalized net intensity of the Hg I line from 16% to 100%, from 63 to 89%, from 86 to 100%, from 10 to 64%, and from 12 to 31%, respectively. In contrast, for oxalic acid and acetic acid, the analogous increase in the concentration of these LMWOCs resulted in a drop of the normalized intensity of the Hg I line from 60% and 37% to 42% and 19%, respectively. Finally, the highest signal of Hg was observed in the case of formic acid (at 8% m m^{-1}), propionic acid (at 10% m m^{-1}) and malonic acid (at 10% m m^{-1}). It should be noted that the addition of certain LMWOCs, especially aldehydes (*i.e.*, formaldehyde and acetaldehyde) and simple alcohols (*i.e.*, methanol and ethanol), significantly reduced the stability of the μAPD system, leading to the higher fluctuations of the signal of Hg and the background intensity in the vicinity of the Hg I line. In the case of organic acids, the

Open Access Article. Published on 22 October 2024. Downloaded on 10/27/2025 6:22:19 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

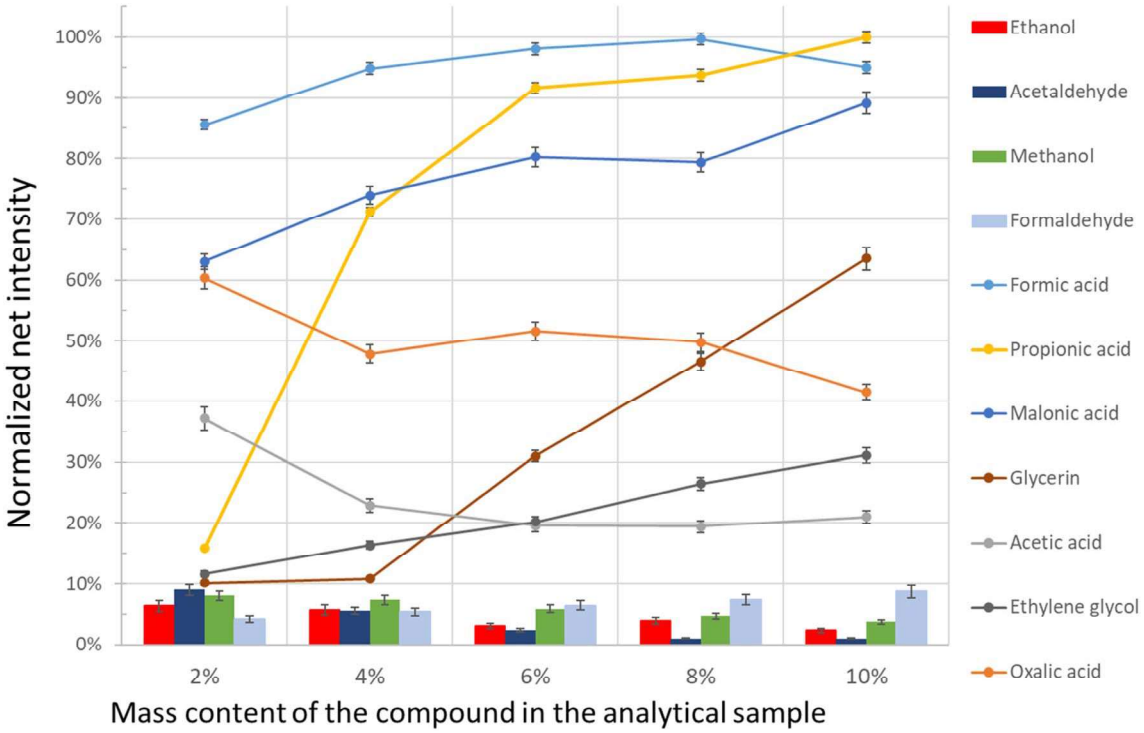


Fig. 4 The influence of the organic compounds and their concentration on the normalized net intensity of the signal of Hg in the PCVG-μAPD-OES method.

efficiency of the volatile Hg species formation during the UV irradiation seemed to be the highest among all the LMWOCs studied here. Additionally, the PCVG-μAPD system combined with the application of organic acids was distinguished by the high stability of the excitation source (RSD between 2 and 6%).

Formic acid (HCOOH) at a concentration of 8% (m m^{-1}) was chosen for further experiments as the most convenient LMWOC for the PCVG of Hg. Similarly, this organic acid was previously reported in multiple PCVG techniques.[5,10,19] Comparable results were also obtained with the use of propionic and malonic acids.

Considering that the PCVG efficiency was enhanced by increasing the addition of formic acid, two possible pathways could be responsible for that during the UV irradiation,[10,18] *i.e.*, the formation of H radicals (HCOOH + hν → H˙ + ˙COOH → H_2 + CO_2) and/or CO radicals (HCOOH + *hν* → HCO˙ + ˙OH → CO + H_2O). Both radicals generated under these conditions, *i.e.*, H, CO, by the UV irradiation of HCOOH could reduce the Hg(II) ions present in the solution to the volatile Hg species.

3.4. Analytical performance and application

The analytical figures of merit were determined for the optimal parameters of the PCVG-μAPD system, *i.e.*, flow rate of Ar: 20 mL min^{-1}, sample flow rate: 2 mL min^{-1}, and the presence of 8% (m m^{-1}) HCOOH. A typical calibration curve was linear (R^2 = 0.996) up to 100 μg L^{-1} (see Fig. 5). The precision of the measured intensity of the Hg I line (n = 9) was expressed as the relative standard deviation (RSD), and it was varied from 2.7% to 4.7% for different concentrations within the established linearity range. For other LMWOCs, the precision ranged from 4% to 12% (see Table 2). It is worth noting that similar linearity ranges of the calibration curves were observed for oxalic acid, acetic acid, propionic and malonic acid. To assess the usability of the applied LMWOC reagents, the LODs of Hg were calculated using the 3σ criterion.

The determined LODs for the studied LMWOCs at their optimal concentrations are presented in Table 2. The lowest LOD of Hg (0.33 μg L^{-1}) was noted for formic acid at a concentration of 8% (m m^{-1}). The corresponding LOD values were also

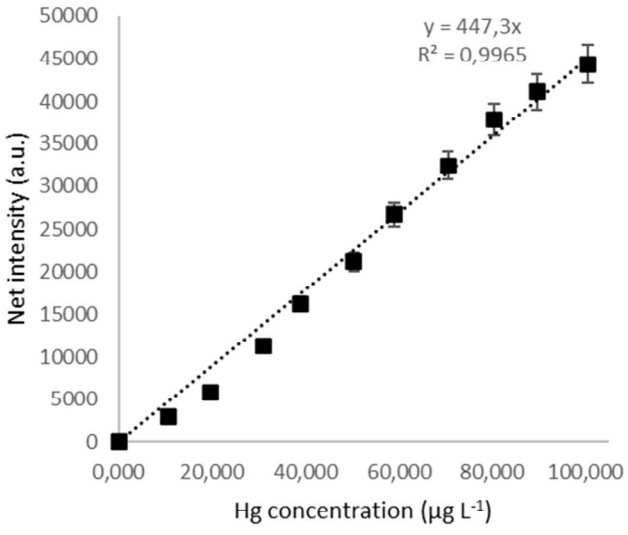


Fig. 5 The typical calibration curve for 8% (m m^{-1}) HCOOH.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2024

Open Access Article. Published on 22 October 2024. Downloaded on 10/27/2025 6:22:19 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

Table 2 The LODs of Hg achievable with the PCVG-μAPD-OES method

LMWOCs	Concentration (m m^{-1})	LOD, μg L^{-1}	Precision[a] (RSD), %
Formic acid	8%	0.33	3.1[b]
Oxalic acid	2%	0.49	4.1[b]
Acetic acid	2%	0.74	6.2[b]
Propionic acid	10%	0.62	3.8[b]
Malonic acid	10%	0.34	4.0[b]
Methanol	2%	14.9	12.5[c]
Ethanol	2%	24.4	10.5[c]
Glycerin	10%	0.98	4.8[c]
Ethylene glycol	10%	1.80	5.5[c]
Formaldehyde	10%	19.3	11.5[c]
Acetaldehyde	2%	11.2	10.4[c]

[a] Precision as RSD for 9 independent measurements. [b] Hg at a concentration of 10 μg L^{-1}. [c] Hg at a concentration of 50 μg L^{-1}.

obtained for other organic acids, *i.e.*, malonic acid, propionic acid, oxalic acid, and acetic acid, namely 0.34, 0.62, 0.49 and 0.74 μg L^{-1}, respectively.

The obtained LOD of Hg as well as the precision for the PCVG-μAPD-OES method using 8% (m m^{-1}) formic acid were comparable to those reported in the literature for other comparable techniques, as presented in Table 3. It should be noted that the LOD of Hg obtained here was comparable with ICP-OES coupled with PCVG and CVG techniques.[6]

To assess the potential analytical application of the method, at first the chemical interferences were studied. In this case, standard solutions of Hg (50 μg L^{-1}), admixed with a multi-element standard solution containing elements such as: Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Te, Ti, and Zn, were prepared and analyzed by PCVG-μAPD-OES *versus* the calibration using the standard solutions not spiked with these elements. The concentration range of each interfering element was changed from 1 to 20 mg L^{-1}. Measuring the Hg concentration in such sample solutions, it was found that for the solution containing 1 mg L^{-1} of each of the elements, the recovery of Hg was 103 ± 3.9%. However, when this concentration increased to 10 mg L^{-1} and 20 mg L^{-1}, the recovery of Hg was lower, *i.e.*, 96 ± 1.6% and 85 ± 3.0%, respectively. It was also established in the additional experiments that the determination of Hg by PCVG-μAPD-OES was not prone to the chemical interferences originating from the separately studied easily ionized elements (EIEs). Here, it was established that the following concentrations of the EIEs in the Hg solutions could be tolerated: up to 100 mg L^{-1} for Na, up to 20 mg L^{-1} for K, up to 200 mg L^{-1} for Ca, and up to 30 mg L^{-1} for Mg.

Finally, the PCVG-μAPD-OES method was employed for monitoring the Hg level in natural waters. The concentration of Hg was determined in three water samples: tap water, well water, and river water. In this case, formic acid (8% m m^{-1}) was added for the efficient PCVG and the external calibration was used. Unfortunately, the concentration of Hg in these samples was below the LOD achievable with this method, *i.e.*, 0.33 μg L^{-1}. For that reason, the analyzed water samples were spiked with a standard Hg solution to a final concentration of 50 μg L^{-1}, and the recoveries of Hg were evaluated. The results on the determination of Hg in the analyzed water samples are presented in Table 4 along with the hardness of these water samples. The recoveries obtained, being within 94–110%, confirmed the possible usability of the presented system for the *in situ* analysis of environmental water samples by the developed PCVG-μAPD system.

As is presented in Table 4, the results of the Hg recoveries (94–110%) were acceptable independently of the hardness of water, which varied from 11 to 25 degrees of hardness, corresponding to 78–178 mg L^{-1} of Ca, and corroborated the

Table 3 The comparison of the limit of detection (LOD) of Hg and the precision of the measured intensity (as RSD) in the case of the determination of Hg by different methods[a]

Sample introduction technique	Detection system	LOD, μg L^{-1}	Precision (RSD), %	Reference
PCVG	ICP-OES	1.20	9.5	20
	AFS	0.02	—	18
	AFS	0.003	4.0	10
	PD-OES	0.10	—	21
	μAPD-OES	0.33	2.7–4.7	This work
CVG	ICP-OES	0.1	—	6
	AFS	0.08	4.8	22
	μAPGD-OES	2.3	4.1	23
	APGD-OES	0.26	0.7	8
	PD-OES	0.15	2.7	9
	PD-OES	0.10	4.5	10
	PD-OES	0.10	4.0	11
Plasma-assisted CVG	AFS	0.03	6.2	24
	ICP-OES	0.70	1.2	25
	HPLC-AFS	0.67	5.9	26
	APGD-OES	0.70	3.5	27

[a] PCVG – photo-induced chemical vapor generation, CVG – chemical vapor generation, ICP – inductively coupled plasma, OES – optical emission spectrometry, AFS – atomic fluorescence spectrometry, APGD – atmospheric pressure glow discharge, HPLC – high-pressure liquid chromatography, and PD – point discharge.

Open Access Article. Published on 22 October 2024. Downloaded on 10/27/2025 6:22:19 PM. This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

Table 4 The results of the analysis of spiked and not-spiked water samples[a]

Water origin (hardness)	Added ($\mu g\ L^{-1}$)	Determined ($\mu g\ L^{-1}$)	Recovery ± SD (%)
Tap (11.3 dH)	0	<0.33	—
	50	47 ± 3	94 ± 6
Well (24.8 dH)	0	<0.33	—
	50	48.5 ± 1.5	97 ± 3
River (15.9 dH)	0	<0.33	—
	50	55 ± 2.5	110 ± 5

[a] dH: degree of hardness (1 dH represents 10 mg of CaO in 1 L of water, which corresponds to 7.1 mg L^{-1} of Ca or 4.3 mg L^{-1} Mg).

previous findings about the lack of the chemical interferences in the PCVG-μAPD system from the EIEs. As such, it was confirmed that the typical composition of environmental water should not negatively influence the use of the examined method in its analysis.

4. Conclusions

This work presented an inexpensive and simple excitation microsource for optical emission spectrometry based on a μAPD coupled with the PCVG technique for the reliable determination of Hg. According to the World Health Organization (WHO) guidelines,[28] the concentration of inorganic Hg in water consumed by humans should not exceed 6 $\mu g\ L^{-1}$, which could mean that the excitation source presented here could be easily applied to monitor water and environmental pollution related to this toxic element. The LOD of Hg assessed with this method was 0.33 $\mu g\ L^{-1}$; however, it could be expected that with sensitive optical fiber portable spectrometers, this LOD could be even better. Although the developed PCVG-μAPD-OES method provided a slightly worse LOD than that reported for CVG-ICP-OES, *i.e.*, 0.1 $\mu g\ L^{-1}$, it was considered to meet the green analytical chemistry standards and would be preferred over the CVG due to the absence of hazardous chemical compounds such as THB ($NaBH_4$).

The stable operation of the proposed μAPD excitation source under miniature flow rates of Ar (20 mL min^{-1}) and a very low power consumption (~10 W) makes the device inexpensive to maintain and operate. Spike-and-recovery and interference studies indicate that the apparatus could function as a highly specialized device for the trace Hg determination and/or as a handy tool for the rapid assessment of the potential Hg pollution in environmental water. Improving the stability of the μAPD and coupling it with a small portable spectrometer could be a very promising way to obtain a novel, fast, cheap, and easy-to-use apparatus capable of serving the role of an environmental pollution sensor.

Data availability

The authors declare that the data supporting the findings of this study are included within the paper and its ESI files.† Should any data files (*e.g.* raw data) be needed in another format, they are available from the corresponding author upon reasonable request. Source data are provided with this paper.

Author contributions

Tymoteusz Klis: writing – original draft, methodology, investigation, writing – review & editing, visualization, data curation, conceptualization, formal analysis. Pawel Pohl: writing – review & editing and funding acquisition. Anna Dzimitrowicz: validation and writing – review & editing. Piotr Jamroz: writing – original draft, writing – review & editing, methodology, conceptualization, supervision, project administration, and formal analysis.

Conflicts of interest

The authors declare no conflicts of interests.

Acknowledgements

All studies reported here were funded by the National Science Centre (NCN), Poland, according to the Opus 17 project (UMO-2019/33/B/ST4/00356).

References

1 B. Gworek, W. Dmuchowski and A. H. Baczewska-Dabrowska, *Environ. Sci. Eur.*, 2020, **32**, 128.
2 K. Leopold, M. Foulkes and P. Worsfold, *Anal. Chim. Acta*, 2010, **663**, 127–138.
3 Z. Cai and Z. Wang, *Anal. Chim. Acta*, 2022, **1203**, 339724.
4 Z. Cai and Z. Wang, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2023, **199**, 106578.
5 Y. Yin, J. Liu and G. Jiang, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2011, **30**, 1672–1684.
6 P. Pohl, K. Greda, A. Dzimitrowicz, M. Welna, A. Szymczycha-Madeja, A. Lesniewicz and P. Jamroz, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2019, **113**, 234–245.
7 P. Pohl, P. Jamroz, K. Greda, M. Gorska, A. Dzimitrowicz, M. Welna and A. Szymczycha-Madeja, *Anal. Chim. Acta*, 2021, **1169**, 338399.
8 R. Rong, Z. Cai, X. Li and Z. Wang, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2022, **37**, 2377–2382.
9 X. Yuan, K. Li, Y. Zhang, Y. Miao, Y. Xiang, Y. Sha, M. Zhang and K. Huang, *Microchem. J.*, 2020, **155**, 104695.
10 C. Zheng, Y. Li, Y. He, Q. Ma and X. Hou, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 746–750.
11 J. Yang, Y. Lin, L. He, Y. Su, X. Hou, Y. Deng and Ch. Zheng, *Anal. Chem.*, 2021, **93**, 14923–14928.
12 M. Li, K. Li, L. He, X. Zeng, X. Wu, X. Hou and X. Jiang, *Anal. Chem.*, 2019, **91**, 7001–7016.
13 S. Gupta and V. K. Jena, *A Guide Book of Experiments in Applied Chemistry*, LP Inc. Publisher North Carolina, USA, 2017.
14 P. Jamroz, W. Zyrnicki and P. Pohl, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2012, **73**, 26–34.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2024

Open Access Article. Published on 22 October 2024. Downloaded on 10/27/2025 6:22:19 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

15 J. Borkowska-Burnecka, W. Zyrnicki, M. Wełna and P. Jamroz, *Int. J. Spectrosc.*, 2016, **7521050**, 1–9.
16 P. Jamroz, P. Pohl and W. Zyrnicki, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 1032–1037.
17 Q. He, Y. Qiao, M. Zhao and J. Zhang, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2022, **191**, 106396.
18 C. Han, C. Zheng, J. Wang, G. Cheng, Y. Lv and X. Hou, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **388**, 825–830.
19 E. Covaci, M. Senila, C. Tanaselia, S. B. Angyus, M. Ponta, E. Darvasi, M. Frentiu and T. Frentiu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018, **33**, 799–808.
20 B. B. A. Francisco, A. A. Rocha, P. Grinberg, R. E. Sturgeon and R. J. Cassella, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 751–758.
21 S. Zhang, H. Luo, M. Peng, Y. Tian, X. Hou, X. Jiang and Ch. Zheng, *Anal. Chem.*, 2015, **87**, 10712–10718.
22 X. Wen, Y. Gao, P. Wu, Z. Tan, C. Zheng and X. Hou, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 415–422.
23 K. Greda, P. Jamroz and P. Pohl, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 893–909.
24 Z. Liu, Z. Zhu, Q. Wu, S. Hu and H. Zheng, *Analyst*, 2011, **136**, 4539–4544.
25 Z. Zhu, G. C. Y. Chan, S. J. Ray, X. Zhang and G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 7043–7050.
26 Q. He, Z. Zhu, S. Hu and L. Jin, *J. Chromat. A*, 2011, **1218**, 4462–4467.
27 K. Greda, K. Swiderski, P. Jamroz and P. Pohl, *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 8812–8820.
28 WHO/SDE/WSH/05.08/10, *Mercury in Drinking-Water*, World Health Organization 2005.

Praca 2

Tymoteusz Kliś, Piotr Jamróz, Jan Kratzer, Krzysztof Gręda, Paweł Pohl., *The determination of germanium by hydride generation-atmospheric pressure glow discharge optical emission spectrometry (HG-APGD OES).* **Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy.** 2025, vol. 234, art. 107323, s. 1-8, https://doi.org/10.1016/j.sab.2025.107323

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 234 (2025) 107323

Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/sab

The determination of germanium by hydride generation-atmospheric pressure glow discharge optical emission spectrometry (HG-APGD OES)

Tymoteusz Kliś [a,*], Piotr Jamróz [a], Jan Kratzer [b], Krzysztof Gręda [a], Paweł Pohl [a]

[a] Wroclaw University of Science and Technology, Faculty of Chemistry, Division of Analytical Chemistry and Chemical Metallurgy, Wyspianskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

[b] The Czech Academy of Sciences, Institute of Analytical Chemistry, Veveří 97, 60200 Brno, Czech Republic

ARTICLE INFO

Keywords:
Atmospheric pressure glow discharge (APGD)
Optical emission spectrometry (OES)
Microplasma
Germanium hydride
Technology critical elements (TCE)

ABSTRACT

Hydride generation (HG) was combined with an atmospheric pressure glow discharge (APGD) to determine Ge by optical emission spectrometry (OES) employing the Ge I 265.1 nm emission line. It was revealed that efficient atomization of GeH_4 and excitation of Ge atoms require a microplasma with a higher energy density than other hydride-forming elements such as As, Sb, and Se. The operating conditions were optimized: discharge gap = 0.5 mm, cathode nozzle diameter = 0.7 mm, current = 45 mA, and carrier/discharge gas flow rate of 400 mL min^{-1} He. The measurement repeatability ($n = 10$) was within the range of 3.3–4.8 %, demonstrating the high stability of the novel HG-APGD system. The upper limit of linearity was 1000 μg L^{-1} Ge, and the method was resistant to interferences from easily ionized elements (Ca, K, Mg) at concentrations up to at least 100 mg L^{-1}. The detection limit (DL) of Ge (0.4 μg L^{-1}) was comparable to the values achieved using more expensive and sophisticated analytical instrumentation based on inductively coupled plasma (ICP) or microwave induced plasma (MIP) combined with OES. The trueness of HG-APGD OES was confirmed through a recovery test, which showed a high agreement between spiked and measured concentrations of Ge in the matrix of bottled, mineral-rich, river, and tap water samples. The Ge recoveries ranged from 99 % to 114 % at the spiking concentration of 10–20 μg L^{-1}.

1. Introduction

Germanium (Ge), despite its rarity, belongs to a group of elements that have seen a recent increase in use in multiple branches of modern technology. Currently, the world refinery production of Ge is roughly 140 tons per year [1] and is twice as high as at the beginning of this century [2]. As increased use comes with a higher risk of the environmental pollution, it may soon become necessary to control the Ge concentration in numerous geographical regions. Popov et al. [3] reported the presence of anthropogenic Ge (at a concentration of 0.13–0.88 mg kg^{-1}) in river sediments and soils from industrial and agricultural activities. Bu-Olayan et al. [4] observed that Ge and other Technology Critical Elements (TCE) could leach from e-wastes and plastic materials and be absorbed by marine organisms. In both studies, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS) was used for the Ge determination. Although ICP MS is the most powerful analytical method for the trace element analysis, the high costs of the instrumentation limit its use in the environmental monitoring.

Other, more affordable analytical methods for the Ge determination include inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) [5,6], microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES) [7–9], flame atomic absorption spectrometry (FAAS) [10], or direct current plasma optical emission spectrometry (DCP OES) [11]. Since these methods have a significantly lower sensitivity than this offered by ICP MS, they are routinely combined with the techniques enabling the generation of the Ge volatile species, *i.e.,* $GeCl_4$ [5,6] or, far more frequently, GeH_4 [7–10]. To further reduce the instrumentation costs and consequently increase the accessibility of analyses, microplasma-based atomizers and excitation sources received a significant attention in recent decades [12]. Unfortunately, despite the ongoing development of such systems, they were relatively rarely used for the Ge determination.

Recently, we presented a dielectric barrier discharge (DBD)-based atomizer for the Ge determination by hydride generation (HG) coupled to AAS [13]. Although the sensitivity of this atomizer was several times higher than that of competing atomizers, such as diffusion flame (DF) and externally heated quartz tube atomizers, represented by its advanced design – a multiple microflame quartz tube atomizer

* Corresponding author.
E-mail address: tymoteusz.klis@pwr.edu.pl (T. Kliś).

https://doi.org/10.1016/j.sab.2025.107323
Received 14 March 2025; Received in revised form 1 September 2025; Accepted 2 September 2025
Available online 3 September 2025
0584-8547/© 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

(MMQTA), the Ge detection limit (DL) exceeded 100 μg L^{-1}. It was thus much higher than in the case of other hydride-forming elements determined by DBD-AAS, due to the poor atomization efficiency of the Ge species or a fast decay of free Ge atoms (secondary reactions).

In 2016, Huang et al. [14] developed a hydride generation-solution cathode glow discharge system for the determination of Sn, Ge, and Se by optical emission spectrometry (HG-SCGD OES). Chemically generated hydrides were introduced into the microplasma through a metal nozzle serving as an anode, while a cathode was a flowing solution of 0.1 mol L^{-1} HCl, providing electrical conductivity. This system offered an impressively low DL of 0.5 μg L^{-1} Ge, allowing the authors to determine the Ge traces in sediment and wastewater samples. It is worth noting that very similar systems were also used to determine Hg [15,16] and other hydride-forming elements, *i.e.,* As, Pb, Sb, and Se [17–20]. In the last years, the combination of HG with solution anode glow discharge (SAGD) was also reported [21–23]. In this method, volatile species (hydrides or Hg cold vapors) were introduced into the microplasma through a metal cathode, while the acid solution served as the anode.

A drawback of SCGD and SAGD is the necessity of using a flowing solution (typically diluted acid) as one of the electrodes; an additional peristaltic pump is required, which somewhat complicates the design of the measurement system. Furthermore, fluctuations in the solution flow may occur, which can lead to reduce the measurement precision. This inconvenience is not present in setups in which both electrodes are solid. The microplasma systems with titanium and tungsten solid electrodes were successfully implemented for the determination of As [24] and Sb [24–26]. Moreover, trace levels of Se and Sb were determined using a solid electrode system composed of tungsten and stainless steel [27]. Another important branch of liquid-less electrode plasma systems is based on point discharge (PD) microplasmas. Trace levels of Hg were analyzed by Yuan et al. [28], who presented a PD microplasma system with a hollowed stainless-steel electrode and a tungsten needle electrode. Li et al. [29] used a HG-PD OES system with two tungsten needle electrodes to determine As, Bi, Sb, and Sn. Li et al. [30] also constructed another system with similar solid electrodes to determine As, Bi, Ge, Hg, Pb, Sb, Se, and Sn, where the DL of Ge was 1.6 μg L^{-1}.

As shown above, although microplasma systems are being intensively developed, their application in the determination of Ge remains limited, possibly due to challenges associated with the atomization or excitation of Ge atoms. Very recently, we reported an atmospheric pressure glow discharge (APGD) system with solid electrodes, which proved to be an efficient hydride atomizer and excitation source for As, Sb, and Se atoms [31]. In this study, to further enhance the applicability of that system, we attempted to apply HG-APGD OES for the determination of Ge. This task was not previously reported in the literature and is particularly challenging as GeH_4 is one of the most stable volatile hydrides, and after its decomposition, it tends to form the stable Ge oxide species [32].

In the first stage, we optimized the setup for the generation and separation of GeH_4. Next, we investigated the effect of the discharge system operating parameters on the analytical response. In the final step, we evaluated the analytical performance of the new method and applied it to the analysis of water samples.

2. Experimental

2.1. Reagents and sample preparation

Deionized water from a DL3-400S717PVMQE water purification system (Polwater, Poland) was used throughout the study. A stock standard solution of Ge (1000 mg L^{-1}, $(NH_4)_2GeF_6$) obtained from Merck (Germany) was used to prepare all working standard solutions. Analytical-grade reagents for HG, including solid $NaBH_4$, NaOH, $NH_2C(CH_2OH)_3$ (Trizma® base), and a concentrated HCl solution (12 mol L^{-1}), were also sourced from Merck (Germany). The experimental conditions for hydride generation of Ge were similar to those described in our previous work [13]. The reductant solution (3 % $NaBH_4$ in 0.1 % NaOH) was freshly prepared and filtered through a 0.45 μm (nylon) syringe filter. The TRIS-HCl buffer (0.25 mol L^{-1}) was prepared by acidifying a solution of $NH_2C(CH_2OH)_3$ (Trizma® base) with HCl to pH 6.5. Working standards of Ge, typically at a concentration of 100 μg L^{-1}, were prepared daily by dilution with the TRIS-HCl buffer.

To study the matrix effects, analytical-grade salts, *i.e.,* Ca $(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$, $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, KNO_3, Mg $(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, $MnSO_4{\cdot}4H_2O$, $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, and disodium ethylenediaminetetraacetate dihydrate (Na_2EDTA) were sourced from Chempur (Poland). High-purity He (99.999 %) used for the microplasma generation was supplied by Air Products (Poland). Four types of water samples were analyzed to demonstrate the application of HG-APGD OES in the Ge determination. Samples of bottled drinking water and mineral-rich water used for therapeutic purposes were purchased from a local store. River water (sampled from the Oder river in the city of Wroclaw, Poland) and municipal tap water (Wroclaw, Poland) were collected in pre-cleaned 1 L polyethylene (PE) bottles. Before the analysis, the river water sample was filtered through a 0.45 μm (nylon) syringe filter. All sample solutions (including blank samples) were prepared in triplicate and analyzed on the Ge content by HG-APGD OES using the external standard calibration.

The Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, and Zn concentrations in the analyzed water samples were determined using ICP OES to provide the information on their major and trace matrix constituents. An ICP OES spectrometer (model 5110, Agilent, USA) was operated under the optimal conditions recommended by the manufacturer. The analytical signals were recorded at the following wavelengths: Na I 589.592 nm, K I 766.491 nm, Mg I 285.213 nm, Ca I 422.573 nm, Mn II 257.610 nm, Fe II 238.204 nm, Cu I 327.395 nm, and Zn I 213.857 nm.

2.2. Hydride generator

In our previous studies [22,31], we reported the use of a lab-made gas-liquid phase separator (GLS), which successfully enabled the separation of hydrides of As, Sb, and Se, as well as Hg vapor, from the post-reaction mixture (Figure ESI-1 A). However, the same GLS used to separate GeH_4 did not provide the satisfactory measurement precision. The main issue was the non-homogeneity of the reaction mixture entering the GLS, which, along with the implemented solutions, is described in details in the text ESI-1. Ultimately, a custom-made HG system incorporating a lab-made GLS with an internal volume of 10 mL was used to generate and separate GeH_4 (Fig. 1). Standard/sample solutions, prepared in a 0.25 mol L^{-1} TRIS-HCl buffer, and a reductant (3 % $NaBH_4$ in 0.1 % KOH) solution were mixed in a polypropylene Y-junction (i.d. = 0.8 mm) being introduced by a peristaltic pump (model Reglo ICC 3CH, Ismatec, USA) at a flow rate of 2 mL min^{-1} (each solution). After passing the reaction loop (i.d. = 0.6 mm, length = 50 cm), a stream of 400 mL min^{-1} He as carrier/discharge gas was admixed to the reaction mixture in another Y-junction to be subsequently introduced into the GLS. The waste solution was drained from the bottom using the same peristaltic pump. The produced GeH_4 was transported in the stream of carrier He into the APGD through a NaOH dryer. This dryer consisted of a polypropylene tube with an inner diameter of 15 mm and a length of 10 cm, filled with NaOH pellets. The presence of the dryer increased the net intensity of the Ge lines by approximately 10 %. Simultaneously, it caused only minor changes in the microplasma parameters; under the applied operating conditions of the HG-APGD system, the rotational temperature of the OH molecules (T_{rot}(OH)) and the excitation temperature of H atoms (T_{exc}(H)) were respectively 1150 ± 70 K and 4300 ± 140 K without the dryer, and 1260 ± 70 K and 4420 ± 130 K with the dryer. This slight increase in both temperatures may result from a more efficient separation of water (aerosol and/or vapor) from the gaseous flow introduced into the APGD system. Indeed, while the microplasma exhibited an intense orange color without the dryer

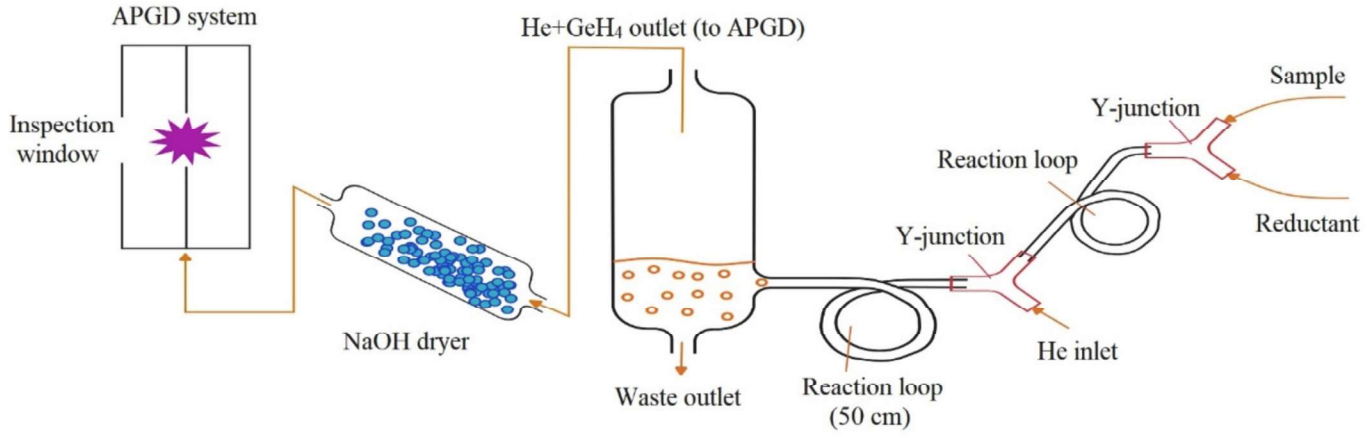


Fig. 1. Schematics of the hydride generation system used.

(most likely due to the presence of Na in the tiny aerosol of a post-reaction solution), this coloration disappeared when the dryer was used. However, the greatest benefit of the dryer was the increased stability of the microplasma itself.

2.3. APGD atomization/excitation source

A detailed description of the APGD system used can be found in our previous paper [31]. To outline briefly, the APGD was sustained in He between a coaxially oriented gas nozzle made of W/Cu alloy (90/10), which served as the cathode, and a roller electrode (W/Cu: 90/10), which acted as the anode (Fig. 2). The carrier/discharge gas with generated GeH_4 and H_2, the latter released as a by-product of the $NaBH_4$ decomposition, was introduced through the cathode, employing a quartz tube (i.d. = 2 mm, length = 65 mm) inserted in the cathode body to eliminate the analyte losses due to a direct contact of hydride with the metal surface. The anode was adjustable within the discharge chamber (made of polytetrafluoroethylene, PTFE), allowing for the precise control of the inter-electrode distance. To power the microplasma system, a high-voltage supply (model DP50H-024pH, DSC Electronics, Germany), operated in a constant current mode, was used. A ballast resistor (4.7 kΩ) was connected in series to enhance the discharge stability. To ignite the APGD system, the inter-electrode distance was reduced by pressing a PTFE button on the top of the discharge chamber, which short-circuited the electrodes. A mass flow controller (model DPC17S–V0L6-BB2; Aalborg, USA) regulated the He flow rate employed as carrier/discharge gas.

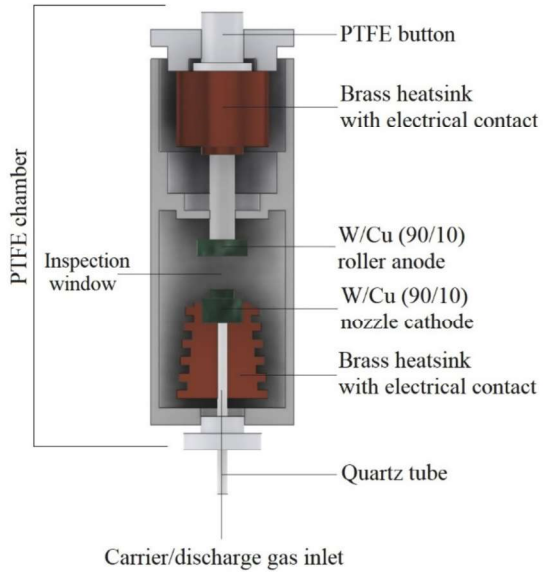


Fig. 2. A scheme of the atmospheric pressure glow discharge (APGD) system.

2.4. OES detector

The radiation emitted by the APGD was monitored through the inspection holes in the walls of the PTFE chamber. Using an achromatic quartz lens (f = 80 mm), the microplasma radiation was imaged (1:1) onto the vertical entrance slit (10 μm) of an imaging spectrograph (Shamrock 500i, Andor, UK), equipped with a CCD camera (Newton DU-920P-OE, Andor, UK). The CCD camera was operated in a full vertical binning (FVB) mode, summing the charges from each vertical pixel column into the shift register. The Andor Solis 64-bit software for Windows was used to manage the spectrometer, configure its settings, and acquire the data.

2.5. The determination of temperatures and electron number density

The rotational temperature of the OH molecules (T_{rot}(OH)) was determined by fitting the experimental spectra with the emission spectra of the OH(A–X) system simulated using a Lifbase 2.0 software program at different rotational temperatures [33]. Only the part of the OH(0–0) spectra, within the wavelength range of 306–311 nm, with low rotational levels was used for measuring the T_{rot}(OH).

The excitation temperature of H atoms (T_{exc}(H)) was determined using two-line radiance ratio method [34], employing two H emission lines: H_α (λ = 656.28 nm, E_{exc} = 12.09 eV) and H_β (λ = 486.14 nm, E_{exc} = 12.75 eV). Before measuring the intensities of these lines, the spectral response of the detection system was calibrated across the relevant wavelength range using a suitable calibration lamp. All spectroscopic data required for calculations (namely: energies of upper levels, transition probabilities, statistical weights) were obtained from the NIST database [35] The uncertainties of the measured excitation temperatures were found to be below 5 %.

The electron density value (n_e) was estimated based on the formula proposed by Gigosos et al. [36] which correlated the n_e (in cm^{-3}) with the Stark broadening of the H_β line (in nm): $\lambda s = 4.8(n_e/10^{17})^{0.68116}$. Using the Origin software, the experimental profiles of the H_β line, measured under different APGD excitation conditions, were fitted with the Voigt profiles (probability distributions convoluting both Lorentz and Gaussian distributions). For the calculation of the Stark broadening only the Lorentz part of the Voigt profile was used. In order to precisely determine the n_e, the van der Waals broadening of the H_β line was also included in the final calculation of the Stark broadening. The exemplary profile of the Hβ line fitted using the Voigt fitting model is presented in

ESI (Figure ESI-2). The uncertainly of the determination of the n_e was found to be below 10 %.

3. Results and discussion

3.1. Investigation of the OES spectrum and selection of the most sensitive Ge line

Aiming to identify the most prominent emission line of Ge, the HG-APGD spectrum was acquired (Fig. 3). Numerous emission lines of Ge I were observed, with the most intense ones appearing at the following wavelengths: 259.3, 265.1, 269.1, 271.0, and 275.5 nm. The excitation energy levels for these lines ranged from 4.64 to 4.85 eV. The Ge emission lines appeared in the spectral region where the NO molecular emission (γ system, transition: $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$) was observed, with band heads at 255.9 nm (1–4), 259.6 nm (0–3), 268.0 nm (1–5), and 272.2 nm (0–4). Due to the highest sensitivity and relatively minor spectral interferences, the Ge I 265.1 nm emission line was monitored in further studies. We considered the optimal operating parameters of the system to be those that provided the highest signal-to-background ratio (SBR).

As a side note, in addition to the atomic emission, we also observed weak GeO emission bands at 249.2 nm and 253.1 nm (Fig. 4), confirming the formation of the GeO molecules in the APGD. However, due to the low intensity of these bands, significant spectral interferences, and instability (appearing intermittently in the spectra), their use for the analytical or microplasma diagnostic purposes is highly questionable.

3.2. Optimization of APGD operating parameters

The atomization efficiency of GeH_4 in a diffusion flame (DF) atomizer as low as 1 % was recently estimated by laser-induced fluorescence [37]. The reason is that the Ge atoms tend to form stable oxide species [32]. Considering this, the optimal operating conditions of the novel APGD system for the Ge determination might differ significantly from those previously established for As, Sb, and Se [31]. Therefore, they have to be carefully studied, considering the different physicochemical properties of this element.

The initial operating parameters of the APGD system were as follows: the discharge gap = 2.0 mm, the discharge current = 30 mA, the gas nozzle diameter = 0.7 mm, and the carrier/discharge gas flow rate = 200 mL min^{-1} He.

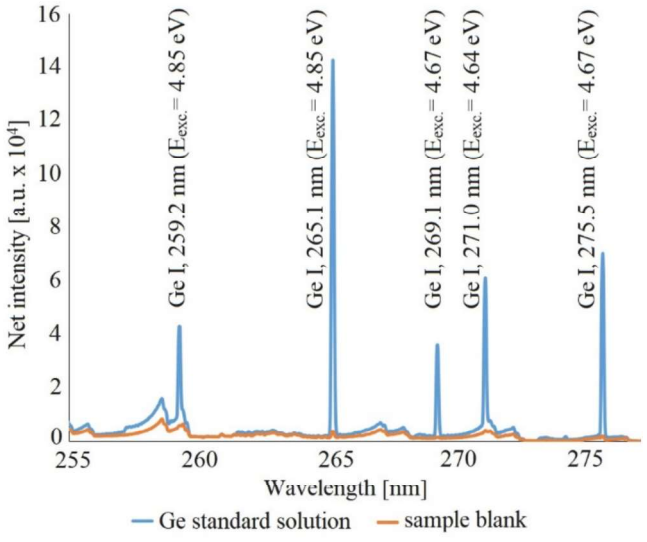


Fig. 3. HG-APGD emission spectrum within the wavelength range of 255–280 nm. $E_{exc.}$ – energy of the excited level. The discharge gap = 0.5 mm, the discharge current = 45 mA, the gas nozzle diameter = 0.7 mm, and the carrier/discharge gas flow rate = 400 mL min^{-1} He. Ge concentration = 1 mg L^{-1}.

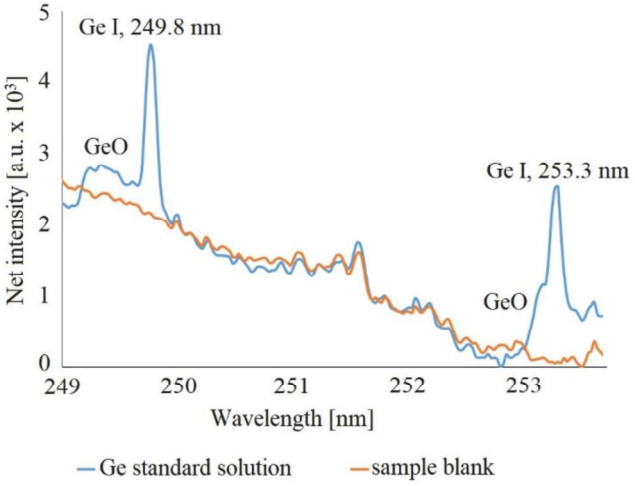


Fig. 4. The presence of GeO emission bands at 249.2 nm and 253.1 nm near two atomic Ge lines (249.8 nm, and 253.3 nm). The discharge gap = 0.5 mm, the discharge current = 45 mA, the gas nozzle diameter = 0.7 mm, and the carrier/discharge gas flow rate = 400 mL min^{-1} He. Ge concentration = 1 mg L^{-1}.

Firstly, the effect of the discharge gap in the range between 0.5 and 2.5 mm was investigated. As expected, by reducing the distance between the electrodes, the intensity of the NO molecular emission bands was decreased, most likely due to the hindered diffusion of N_2 into the discharge. This effect was already reported, both for the systems with solid [31] and liquid electrodes [38]. Quite surprisingly, the highest intensity of the Ge emission line and consequently the highest SBR was observed at the narrowest discharge gap of 0.5 mm (Fig. 5A). This was likely due to the higher energy density in the smaller microplasma volume (2 kW/cm^3 at 2 mm *versus* 6 kW/cm^3 at 0.5 mm). Additionally, at a larger discharge gap, more atmospheric O_2 entered the microplasma, which could promote the formation of the Ge oxides and reduce the amount of free Ge atoms. Unfortunately, due to their intermittent appearance, the GeO molecular emission bands were unstable and could not be considered a reliable indicator of the GeO concentration in our microplasma system.

In the previous study, focused on the As, Sb, and Se determination [31], the emission lines of these elements were practically undetectable under such a small microplasma volume (discharge gap of 0.5 mm). Only an increase in the discharge gap to the optimum value of 2.0 mm, allowed to observe the analytical signals of As, Sb, and Se. As can be seen, the optimal conditions for the atomization of GeH_4 and the excitation of the Ge atoms were totally different from those reported previously for As, Se, and Sb [31]. To further improve the sensitivity of the Ge detection, it would be worthwhile in the future to generate the APGD at an even smaller discharge gap.

Secondly, we investigated the influence of the discharge current on the intensity of the Ge signal. An almost 10-fold enhancement of the Ge emission line intensity was reached by increasing the current from 10 to 60 mA (Fig. 5B). A likely explanation could be that a more energetic microplasma provided a higher gas temperature and a greater concentration of high-energy particles, which can induce the atomization of GeH_4, *e.g.,* H radicals [39], and the excitation of the Ge atoms. When increasing the discharge current from 10 mA to 45 mA, an approximately 20 % rise in the T_{rot}(OH) was observed, *i.e.*, from 900 ± 30 K to 1100 ± 40 K, and a roughly 60 % increase in the n_e, *i.e.*, from 2.9 ± 0.3 × 10^{14} cm^{-3} to 4.6 ± 0.4 × 10^{14} cm^{-3}. Additionally, the T_{exc}(H) assessed at 10 and 45 mA was 4050 ± 130 K and 4300 ± 120 K, respectively, indicating the improved excitation efficiency at the higher discharge current.

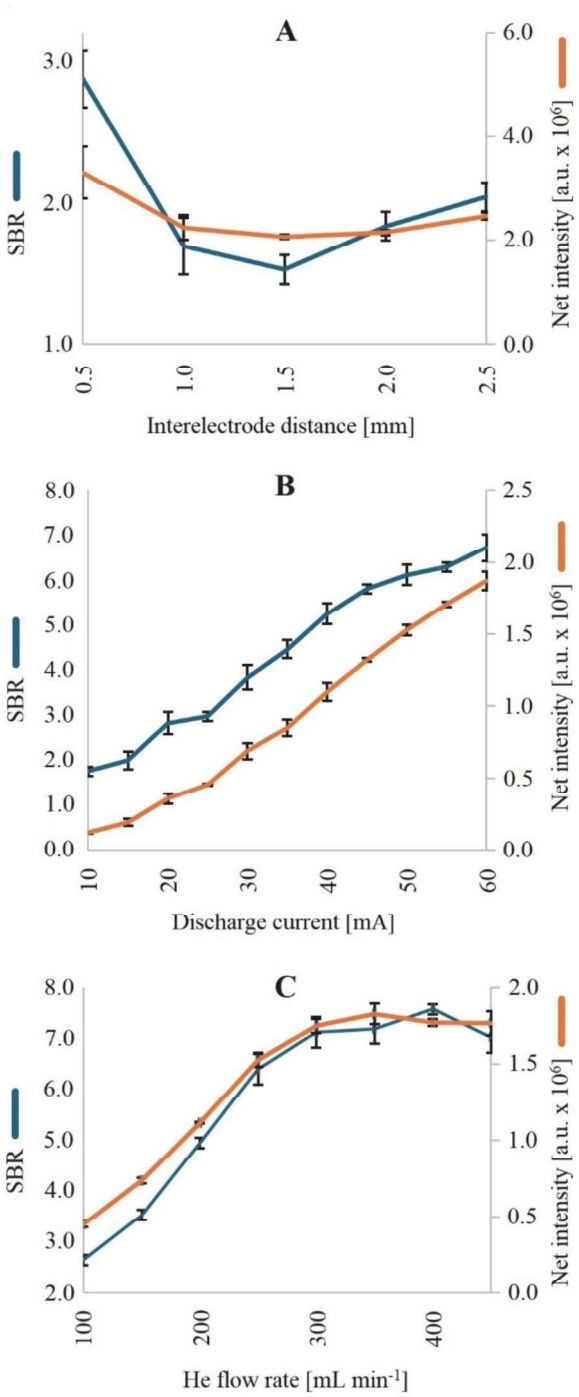


Fig. 5. The effect of operating parameters of the HG-APGD system (A – the discharge gap, B – the discharge current, C – the carrier/discharge gas flow rate) on the intensity of Ge I 265.1 nm emission line and signal-to-background ratio (SBR). The gas nozzle diameter = 0.7 mm, Ge concentration = 500 μg L^{-1}.

In contrast to GeH_4, an increase in the discharge current of the identical APGD device did not significantly affect the emission intensities of As, Sb, and Se lines [31]. It appears that AsH_3, SbH_3, and H_2Se can be effectively atomized under the milder plasma conditions owing to the lower stability of their molecules. In the case of Ge, the highest analytical signals were observed at 60 mA. However, to avoid the overheating of the system, further experiments were conducted at 45 mA. It should be noted that for this discharge current, the SBR was only slightly lower than that achievable at 60 mA (Fig. 5B).

Finally, the effects of the gas nozzle internal diameter (0.5, 0.7, and 0.9 mm) and the carrier/discharge gas flow rate (100–450 mL min^{-1} He) on the intensity of the Ge I 265.1 nm emission line were investigated. The highest intensities and SBR were observed for the nozzle diameter of 0.7 mm. As reported in our previous work [31], the larger the nozzle diameter, the higher the intensity of the emission bands of N_2 and NO molecules. These molecules can compete with the other species for the excitation, resulting in a decrease in the intensity of the analyte emission lines. On the other hand, for a nozzle with a narrow diameter (0.5 mm), the linear velocity of the carrier/discharge gas is relatively high, leading to a shorter residence time of the analytes in the APGD when compared to the nozzles with larger diameters.

As for the optimal He flow rate in the system with a 0.7 mm nozzle, the intensity of the Ge signal was increasing monotonously between 100 and 300 mL min^{-1} He, reaching a plateau between 300 and 450 mL min^{-1} He (Fig. 5C). A higher gas flow caused the microplasma to become more saturated with He, thus decreasing the percentage fraction of H_2, which could improve the excitation conditions. On the flip side, a lower gas flow rate allowed for reaching a higher concentration of GeH_4 in the carrier/discharge gas. Moreover, it resulted in a longer residence time of analytes in the APGD. Thus, the optimal gas flow value of 400 mL min^{-1} appeared to be a compromise between all these factors.

It is also worth mentioning that by increasing the He flow rate from 100 to 400 mL min^{-1} the T_{rot}(OH) decreased from 1600 ± 60 K to 1100 ± 30 K. This observation clearly indicates that the T_{rot}(OH), which can serve as a limited approximation of the kinetic temperature of gas, does not significantly affect the efficiency of the presented excitation source. Instead, the concentration and energy of the reactive species, such as free electrons or H radicals, play a more crucial role.

3.3. Analytical performance

Under the optimal operating conditions of the HG-APGD system found in section 3.2, the DL of Ge was determined to be 0.4 μg L^{-1}, using the 3σ criterion. Notably, this DL was comparable to that achieved by commonly used techniques such as HG-ICP OES or HG-MIP OES. Furthermore, excluding systems with in-atomizer preconcentration of GeH_4 (*in-situ* trapping), HG-APGD OES proved to be competitive with other analytical methods employing microplasmas as excitation/atomization sources (Table 1). As compared to ICP and MIP, the proposed measurement system features a much simpler design and lower consumption of resources (plasma gas, electricity), which is the advantage

Table 1
The comparison of Ge detection limits (DLs) reached by different analytical methods with detection either by optical emission spectrometry (OES) or atomic absorption spectrometry (AAS). Works dealing with in-atomizer preconcentration (*in-situ* trapping) of GeH_4 in the atomizer are not considered.

Method	DL (μg L^{-1})	Reference
HG-APGD OES	0.4	This work
HG-SCGD OES	0.5	[12]
HG-ICP OES	0.4	[41]
CG-ICP OES	0.25	[5]
CG-ICP OES	3	[6]
HG-MIP OES	0.19	[7]
μUSN-HG-MIP OES	6.3	[8]
HG-HEPD-OES	1.6	[30]
HG-IAT-FAAS	25	[9]
HG-MMQTA AAS	28	[11]
HG-DBD AAS	127	[11]

AAS – atomic absorption spectrometry. APGD – atmospheric pressure glow discharge. CG – chloride generation. DBD – dielectric barrier discharge. FAAS – flame atomic absorption spectrometry. HG – hydride generation. IAT – integrated atom trap. ICP – inductively coupled plasma. MIP – microwave-induced plasma. MMQTA – multiple microflame quartz tube atomizer. OES – optical emission spectrometry. HEPD – hollow electrode point discharge. SCGD – solution cathode glow discharge. USN – ultrasonic nebulization.

over commercially available instruments.

The upper linearity range of the Ge calibration curve was found to be 1000 μg L^{-1}, providing approximately 3 orders of magnitude of linearity. The measurement repeatability ($n = 10$) was 4.8 % and 3.3 %, at Ge concentrations of 10 μg L^{-1} and 100 μg L^{-1}, respectively. This satisfying measurement precision is due to the modifications in the design of the HG system and the excellent microplasma stability.

Anticipating that HG-APGD OES could be used for detecting environmental pollution in water samples, the influence of matrix effects from alkali metals, alkaline earth metals, and selected transition metals was investigated. We measured the Ge recovery for single-interferent solutions containing Ca^{2+}, K^{+}, or Mg^{2+} at concentration levels of 1, 10, 50, and 100 mg L^{-1}, as well as Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, or Zn^{2+} at concentration levels of 0.1, 0.5, 2, and 5 mg L^{-1}. The investigated ranges of interferent concentrations were chosen to mimic those typically found in natural water samples. Additionally, to reduce the impact of the matrix effects caused by the transition metals, the effect of Na_2EDTA added to the sample solutions at a concentration of 0.001 mol L^{-1} was investigated.

As expected, the presence of alkali metals and alkaline earth metals, even at the highest tested concentration level (100 mg L^{-1}), did not significantly affect the intensity of the Ge emission line (Table 2). The situation was completely different for transition metals; although the presence of these elements at the concentration level of 0.1 mg L^{-1} was well tolerated (recoveries within the range of 97–104 %), their presence at 5 mg L^{-1} resulted in a significant suppression of the Ge recovery, *i.e.*, 29 %, 32 %, 95 %, and 50 %for Cu, Fe, Mn, and Zn, respectively. As shown in Table 3, this effect could be partially compensated by adding Na_2EDTA at concentration 0,001 M to the sample solutions. The influence of the transition metals on the chemical generation of volatile species is widely discussed in the literature [40], and generally, due to their low concentration, they do not pose a significant issue in the analysis of water samples.

To determine the trueness of the Ge determination by HG-APGD OES, 4 samples of water, *i.e.,* tap water, river water, bottled water, and mineral-rich water were analyzed. Since the concentration of Ge was below the DL (0.4 μg L^{-1} Ge) in all samples, each solution was subsequently spiked with 10–20 μg L^{-1} of Ge. Since the analysis of the studied water samples for major and trace matrix components showed very low concentrations of the transition metals (Table ESI-1), no masking agents were used in the Ge determination by HG-APGD OES. As shown in Table 4, the recovery of Ge for all studied samples was within the range of 99–114 %, indicating that the HG-APGD OES method is reliable for determining Ge in water samples.

Table 2
The effect of the alkali and alkaline earth metals on recovery (%) of Ge, uncertainty expressed as combined standard deviation.

Cation conc. (mg L^{-1})	Recovery (%) of the Ge signal in the presence of an interferent		
	K^{+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
1.0	101 ± 4	100 ± 6	102 ± 5
10	101 ± 4	100 ± 1	104 ± 6
50	98 ± 4	98 ± 1	101 ± 2
100	113 ± 2	99 ± 2	99 ± 2

Table 3
Recovery (%) of Ge signal in the presence of interfering transition metal ions, with and without Na_2EDTA addition.

Cation conc. (mg L^{-1})	Recovery (%) of the Ge signal in the presence of an interferent			
	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
0.1	102 ± 6	102 ± 1	97 ± 1	104 ± 4
0.5	98 ± 4	90 ± 4	84 ± 4	97 ± 5
2.0	98 ± 5	73 ± 5	58 ± 3	89 ± 5
5.0	95 ± 5 (86 ± 2)*	32 ± 2 (98 ± 3)*	29 ± 2 (41 ± 1)*	50 ± 2 (94 ± 5)*

* Values in parentheses refer to recoveries for samples containing 0.001 mol L^{-1} Na_2EDTA.

Table 4
Results of Ge determination in water samples by HG-APGD OES.

Sample	Found (μg L^{-1})	Added (μg L^{-1})	Measured (μg L^{-1})	Recovery (%)
Tap water	<DL	10.5	10.5 ± 1.4	99 ± 13
River water	<DL	10.3	10.8 ± 0.6	103 ± 6
Bottled water	<DL	10.2	12.0 ± 0.7	114 ± 6
Mineral-rich water	<DL	20.1	20.5 ± 1.3	102 ± 7

<DL – Below detection limit (<0.4 μg L^{-1}).

4. Conclusions and outlooks

Accurate Ge determination at trace levels was reached employing a simple and affordable APGD microplasma device combined with a compact HG system and coupled to the OES detector. The achieved DL of 0.4 μg L^{-1} Ge is comparable to that of commercially available MIP OES or ICP OES instruments. However, the presented HG-APGD OES system offers advantages in terms of low investment and operation costs as well as construction simplicity. The main advantage of the HG-APGD system over the competitive microplasma systems with liquid electrodes (SAGD or SCGD) is its simpler discharge system design. A flowing liquid electrode requires an extra peristaltic pump to supply the electrolyte and remove the post-plasma solutions. Additionally, some fluctuations in the electrolyte solution flow can destabilize the microplasma, reducing the measurement precision. The solid-electrode system presented here avoids these issues.

The optimal operating conditions of the APGD system found in this work for the Ge determination were harsher than those reported previously in the same APGD design for the atomization/excitation of As, Sb, and Se [31]. This was likely due to the tendency of free Ge atoms to form stable oxides. Nevertheless, the APGD system was proven to achieve high atomization and excitation efficiency for Ge, resulting in excellent sensitivity and low DL. It appears that the APGD owes its distinctive atomization ability more to the high concentration of reactive species and high-energy electrons than to the plasma temperature (T_{rot}(OH)), which reaches 1100 ± 30 K under optimal conditions. This value is even lower than that of an air-acetylene flame (2500 K) and comparable to that of the hottest zone of the DF atomizer in which atomization efficiency as low as 1 % was reported [37]. Given the properties of the APGD, the question remains open regarding its potential for the determination of other elements forming volatile species which subsequently tend to form stable oxides during the atomization/detection step, *e.g.,* Mo and W.

CRediT authorship contribution statement

Tymoteusz Kliś: Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Formal analysis, Conceptualization. **Piotr Jamróz:** Writing – review & editing, Methodology, Formal analysis. **Jan Kratzer:** Writing – review & editing, Resources, Funding acquisition. **Krzysztof Gręda:** Writing – review & editing, Resources, Methodology, Conceptualization. **Paweł Pohl:** Writing – review & editing, Resources, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of competing interest

Authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This research was supported by a bilateral research project evaluated under the Lead Agency principle. Paweł Pohl, Krzysztof Gręda, and Tymoteusz Kliś acknowledge the financial support from the National Science Centre, Poland, WEAVE-UNISONO, grant no. 2022/04/Y/ST4/00055, while Jan Kratzer is grateful to the Czech Science Foundation (23-05974K) and the Czech Academy of Sciences, Institute of Analytical Chemistry (Institutional Research Plan no. RVO: 68081715) for the financial support. The authors are grateful to Prof. Jiří Dědina for valuable comments on the manuscript.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.sab.2025.107323.

Data availability

Data will be made available on request.

References

[1] Mineral commodity summaries 2022, 2022. Doi: https://doi.org/10.3133/mcs2022.
[2] Mineral Commodity Summaries 2003, 2003. Doi: https://doi.org/10.3133/mineral2003.
[3] S.I. Popov, T. Stafilov, R. Šajn, C. Tănăselia, Distribution of trace elements in sediment and soil from river Vardar Basin, Macedonia/Greece, J. Environ. Sci. Health A 51 (2016) 1–14, https://doi.org/10.1080/10934529.2015.1079097.
[4] A.H. Bu-Olayan, B.V. Thomas, Bourgeoning impact of the technology critical elements in the marine environment, Environ. Pollut. 265 (2020) 115064, https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115064.
[5] S. Farías, P. Smichowski, Determination of germanium at trace levels in environmental matrices by chloride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, J. Anal. At. Spectrom. 14 (1999) 809–814, https://doi.org/10.1039/A808981G.
[6] A. Lopez-Molinero, A. Villareal, D. Andia, C. Velilla, J.R. Castillo, Volatile germanium tetrachloride for sample introduction and germanium determination by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, J. Anal. At. Spectrom. 16 (2001) 744–749, https://doi.org/10.1039/B009937F.
[7] R.C. Machado, C.D.B. Amaral, J.A. Nóbrega, A.R. Araujo Nogueira, Multielemental determination of As, Bi, Ge, Sb, and Sn in agricultural samples using hydride generation coupled to microwave-induced plasma optical emission spectrometry, J. Agric. Food Chem. 65 (2017) 4839–4842, https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b01448.
[8] H. Matusiewicz, M. Ślachciński, Method development for simultaneous multi-element determination of hydride forming elements (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) and Hg by microwave induced plasma-optical emission spectrometry using integrated continuous-microflow ultrasonic nebulizer-hydride generator sample introduction system, Microchem. J. 95 (2010) 213–221, https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.12.004.
[9] W. Robbins, J. Caruso, F. Fricke, Determination of germanium, arsenic, selenium, tin and antimony in complex samples by hydride generation-microwave-induced plasma atomic-emission spectrometry, Analyst 104 (1979) 35–40, https://doi.org/10.1039/AN9790400035.
[10] H. Matusiewicz, M. Krawczyk, Determination of germanium and tin and inorganic tin species by hydride generation in situ trapping flame atomic absorption spectrometry, Anal. Lett. 43 (2010) 2543–2562, https://doi.org/10.1080/00032711003725631.
[11] P. Ek, S. Hulden, A. Ivaska, Sequential injection analysis system for the determination of hydride-forming elements by direct current plasma atomic emission spectrometry, J. Anal. At. Spectrom. 10 (1995) 121–126, https://doi.org/10.1039/JA9951000121.
[12] C. Geng, Z. Dong, T. Zhang, Z. Yang, Z. Xu, S. Liang, X. Ding, Advances in atmospheric pressure plasma-based optical emission spectrometry for the analysis of heavy metals, Talanta 270 (2024) 125634, https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.125634.
[13] J. Kratzer, Determination of germanium species by hydride generation atomic absorption spectrometry: comparison of atomizers based on diffusion flame, heated quartz tube, and dielectric barrier discharge plasma, At. Spectrosc. 44 (2023) 207–218, https://doi.org/10.46770/AS.2023.216.
[14] C. Huang, Q. Li, J. Mo, Z. Wang, Ultratrace determination of tin, germanium, and selenium by hydride generation coupled with a novel solution-cathode glow discharge-atomic emission spectrometry method, Anal. Chem. 88 (2016) 11559–11567, https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02807.
[15] K. Greda, P. Jamroz, P. Pohl, Coupling of cold vapor generation with an atmospheric pressure glow microdischarge sustained between a miniature flow helium jet and a flowing liquid cathode for the determination of mercury by optical emission spectrometry, J. Anal. At. Spectrom. 29 (2014) 893–902, https://doi.org/10.1039/C3JA50395J.
[16] K. Greda, K. Kurcbach, K. Ochromowicz, T. Lesniewicz, P. Jamroz, P. Pohl, Determination of mercury in mosses by novel cold vapor generation atmospheric pressure glow microdischarge optical emission spectrometry after multivariate optimization, J. Anal. At. Spectrom. 30 (2015) 1743–1751, https://doi.org/10.1039/C5JA00170F.
[17] K. Greda, P. Jamroz, D. Jedryczko, P. Pohl, On the coupling of hydride generation with atmospheric pressure glow discharge in contact with the flowing liquid cathode for the determination of arsenic, antimony and selenium with optical emission spectrometry, Talanta 137 (2015) 11–17, https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.11.073.
[18] X. Guo, X. Peng, Q. Li, J. Mo, Y. Du, Z. Wang, Ultra-sensitive determination of inorganic arsenic valence by solution cathode glow discharge-atomic emission spectrometry coupled with hydride generation, J. Anal. At. Spectrom. 32 (2017) 2416–2422, https://doi.org/10.1039/C7JA00228A.
[19] J. Cheng, Q. Li, M. Zhao, Z. Wang, Ultratrace Pb determination in seawater by solution-cathode glow discharge-atomic emission spectrometry coupled with hydride generation, Anal. Chim. Acta 1077 (2019) 107–115, https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.06.003.
[20] M. Zhao, X. Peng, B. Yang, Z. Wang, Ultra-sensitive determination of antimony valence by solution cathode glow discharge optical emission spectrometry coupled with hydride generation, J. Anal. At. Spectrom. 35 (2020) 1148–1155, https://doi.org/10.1039/D0JA00009D.
[21] M. Yuan, X. Peng, F. Ge, M. Zhao, Q. Li, Z. Wang, Ultrasensitive determination of mercury by solution anode glow discharge atomic emission spectrometry coupled with hydride generation, Chin. Chem. Lett. 31 (2020) 2814–2818, https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.03.055.
[22] M. Gorska, K. Greda, P. Pohl, On the coupling of hydride generation (HG) with flowing liquid anode atmospheric pressure glow discharge (FLA-APGD) for determination of traces of As, Bi, Hg, Sb and Se by optical emission spectrometry (OES), Talanta 222 (2021) 121510, https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121510.
[23] X. Peng, M. Zhao, M. Yuan, Z. Wang, Solution anode glow discharge optical emission spectrometry: volatile hydride introduction from the gas jet nozzle cathode for ultrasensitive determination of lead, Talanta 225 (2021) 121995, https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121995.
[24] C. Yang, D. He, Z. Zhu, H. Peng, Z. Liu, G. Wen, J. Bai, H. Zheng, S. Hu, Y. Wang, Battery-operated atomic emission analyzer for waterborne arsenic based on atmospheric pressure glow discharge excitation source, Anal. Chem. 89 (2017) 3694–3701, https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b05158.
[25] C. Yang, G. Chan, D. He, Z. Liu, Q. Deng, H. Zheng, S. Hu, Z. Zhu, Highly sensitive determination of arsenic and antimony based on an interrupted gas flow atmospheric pressure glow discharge excitation source, Anal. Chem. 91 (2019) 1912–1919, https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b03944.
[26] Z. Zhu, C. Yang, P. Yu, H. Zheng, Z. Liu, Z. Xing, S. Hu, Determination of antimony in water samples by hydride generation coupled with atmospheric pressure glow discharge atomic emission spectrometry, J. Anal. At. Spectrom. 34 (2019) 331–337, https://doi.org/10.1039/C8JA00271A.
[27] X. Peng, Z. Wang, Ultrasensitive determination of selenium and arsenic by modified helium atmospheric pressure glow discharge optical emission spectrometry coupled with hydride generation, Anal. Chem. 91 (2019) 10073–10080, https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02006.
[28] X. Yuan, K. Li, Y. Zhang, Y. Miao, Y. Xiang, Y. Sha, M. Zhang, K. Huang, Point discharge microplasma for the determination of mercury in traditional Chinese medicines by chemical vapor generation atomic emission spectrometry, Microchem. J. 155 (2020) 104695, https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104695.
[29] M. Li, Y. Deng, C. Zheng, X. Jiang, X. Hou, Hydride generation-point discharge microplasma-optical emission spectrometry for the determination of trace as, bi, Sb and Sn, J. Anal. At. Spectrom. 31 (2016) 2427–2433, https://doi.org/10.1039/C6JA00341A.
[30] M. Li, K. Li, L. He, X. Zeng, X. Wu, X. Hou, X. Jiang, Point discharge microplasma optical emission spectrometer: hollow electrode for efficient volatile hydride/mercury sample introduction and 3D-printing for compact instrumentation, Anal. Chem. 91 (2019) 7001–7006, https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b00045.
[31] K. Gręda, J. Kratzer, N. Vlčková, P. Pohl, A novel atmospheric pressure glow discharge system for sensitive determination of As, Sb, and Se by optical emission spectrometry following their hydride generation, Spectrochim. Acta B 213 (2024) 106879, https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.106879.
[32] D.J. Johnson, T.S. West, R.M. Dagnall, The determination of germanium by atomic absorption spectrometry with a graphite tube atomizer, Anal. Chim. Acta 67 (1973) 79–87, https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)80234-8.
[33] P. Jamróz, K. Gręda, P. Pohl, Direct current atmospheric pressure microdischarge generated between a miniature flow helium microjet and a flowing liquid cathode, Plasma Process. Polym. 11 (2014) 755–762, https://doi.org/10.1002/ppap.201400012.
[34] P. Jamróz, W. Żyrnicki, Optical emission characteristics of glow discharge in the N_2–H_2–$Sn(CH_3)_4$ and N_2–Ar–$Sn(CH_3)_4$ mixtures, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 1444–1453, https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.02.013.
[35] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (version 5.12), [Online], Available: https://physics.nist.gov/asd [Mon Sep 01 2025], National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, , https://doi.org/10.18434/T4W30F.
[36] M.A. Gigosos, M.Á. González, V. Cardeñoso, Computer simulated Balmer-alpha, −beta and -gamma stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics,

Spectrochim. Acta B 58 (2003) 1489–1504, https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00097-1.

[37] P. Dvořák, V. Dwivedi, M. Mrkvičková, N. Bolouki, T. Medek, M. Svoboda, F. V. Velásquez, J. Kratzer, J. Dědina, Fluorescence of atomic germanium – solution of excitation transfer, J. Fluoresc. (2025), https://doi.org/10.1007/s10895-025-04220-2.

[38] K. Greda, M. Gorska, M. Welna, P. Jamroz, P. Pohl, In-situ generation of Ag, Cd, Hg, In, Pb, Tl and Zn volatile species by flowing liquid anode atmospheric pressure glow discharge operated in gaseous jet mode – evaluation of excitation processes and analytical performance, Talanta 199 (2019) 107–115, https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.058.

[39] P. Dvořák, M. Talába, J. Kratzer, J. Dědina, Radical theory of hydride atomization confirmed after four decades – determination of H radicals in a quartz hydride atomizer by two-photon absorption laser-induced fluorescence, Chem. Sci. 10 (2019) 3643–3648, https://doi.org/10.1039/C8SC05655B.

[40] A.R. Kumar, P. Riyazuddin, Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry, TrAC, Trends Anal. Chem. 29 (2010) 166–176, https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.12.002.

[41] F. Nakata, H. Sunahara, H. Fujimoto, M. Yamamoto, T. Kumamaru, Determination of germanium by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with flow injection, J. Anal. At. Spectrom. 3 (1988) 579–582, https://doi.org/10.1039/ja9880300579.

Praca 3

Tymoteusz Kliś, Krzysztof Gręda, Jan Čech, Piotr Jamróz, Tomáš Medek, Michal Pazderka, Pavel Dvořák, Paweł Pohl, *Ultra-trace mercury determination in drinking water by APGD OES with cold vapor generation and gold trap enrichment*, **Talanta.** http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.7049468

Ultra-trace mercury determination in drinking water by APGD OES with cold vapor generation and gold trap enrichment

Tymoteusz Kliś [a,*], Krzysztof Gręda [a,*], Jan Čech [b,c], Piotr Jamróz [a], Tomáš Medek [b], Michal Pazderka [b], Pavel Dvořák [b], Paweł Pohl [a]

[a] Wroclaw University of Science and Technology, Faculty of Chemistry, Division of Analytical Chemistry and Chemical Metallurgy, Wybrzeze Stanislawa Wyspianskiego 27, 50-370 Wroclaw, Poland

[b] Masaryk University, Faculty of Science, Department of Plasma Physics and Technology, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno, Czech Republic

[c] Masaryk University, Faculty of Education, Department of Physics, Chemistry and Vocational Education, Poříčí 623/7, 603 00 Brno, Czech Republic

[*]Corresponding authors: Tymoteusz Kliś, e-mail address: tymoteusz.klis@pwr.edu.pl; Krzysztof Gręda, e-mail address: krzysztof.greda@pwr.edu.pl

ABSTARCT

An atmospheric pressure glow discharge (APGD) optical emission spectrometry (OES) method for ultra-trace Hg determination in water was developed by combining cold vapor (CV) generation with a custom-built gold trap (GT). Two high-voltage power supplies were evaluated; constant DC discharge provided optimal Hg excitation, whereas pulsed nanosecond DC plasma was ineffective due to its low duty cycle and transient behavior. Under optimized conditions, limits of detection (LODs) for Hg in CV–APGD OES were 0.2 and 0.08 μg L^{-1} for 1 s and 10 s integration times, respectively. Coupling with the GT unit improved sensitivity by over 100-fold, yielding an LOD of 0.003 μg L^{-1}, well below regulatory limits for drinking water. The method was validated using spiked water samples (sub-μg L^{-1} levels), with recoveries

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

of 101–104% and good agreement with ICP MS. Compared to ICP MS, the proposed approach shows reduced memory effects, lower cost, simpler instrumentation, and lower maintenance requirements.

KEYWORDS

Drinking Water Analysis

Atmospheric Pressure Glow Discharge

Optical Emission Spectrometry

Gold Amalgamation

Mercury Preconcentration

1. Introduction

Due to Hg toxicity and concerns regarding environmental and human health [1], global Hg use has declined substantially. Nevertheless, more than 1000 tons of elemental Hg are still produced annually and employed in various industrial applications [2]. A portion of this may ultimately be released into the environment and, given the persistence of Hg compounds already present within the biota, systematic monitoring of its concentrations in the environment remains essential.

Hg traces can be determined using multiple spectroscopic methods, including atomic absorption spectrometry (AAS) [3–5], atomic fluorescence spectrometry (AFS) [6,7], optical emission spectrometry (OES) [5,8], and mass spectrometry (MS) [5,9]. AAS was for a long time the most widely studied method for Hg determination, however, recent research shows a clear trend toward the development of OES with alternative excitation microsources. To date, systems based on dielectric barrier discharge (DBD) [10,11], solution cathode/anode glow discharge (SCGD/SAGD) [12–14], atmospheric pressure glow discharge (APGD) [15–17], microwave-induced plasma (MIP) [18,19], point discharge (PD) [20,21], and capacitively coupled plasma (CCP) [22,23] have been reported.

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

To increase sensitivity, all of the abovementioned methods are typically combined with well-established cold vapor (CV) generation [24,25], photochemical vapor generation (PVG) [26,27], or the more recently developed plasma-induced vapor generation (PIVG) [28–36].

To further enhance sensitivity, the generated Hg vapor, regardless of whether CV, PVG, or PIVG is used, can be preconcentrated for a certain period and then rapidly released, producing a significantly intensified analytical signal. Very recently, Gręda *et al.* [37] demonstrated a system in which plasma-induced Hg vapor was accumulated in the gas phase within a closed chamber. After 60 s of preconcentration, the chamber was opened, and the Hg-enriched aerosol was introduced into an ICP OES spectrometer for detection. This approach enabled a 140-fold reduction in the limit of detection (LOD) compared to conventional pneumatic nebulization ICP OES.

A more common and long-established approach involves preconcentration of Hg vapor using solid sorbents. Although alternative materials, such as thiol-modified mesoporous silica [14] and activated carbon [38], have been reported, Au-based sorbents clearly predominate [4,15,39,40]. In a gold trap (GT), Hg vapor selectively forms an Au–Hg amalgam, which is readily decomposed at elevated temperature to release the analyte.

An inherent drawback of analytical methods coupled with on-line preconcentration is their relatively low sample throughput. Considering the high consumption of energy and plasma gas in large-scale plasma-based techniques, *e.g.*, ICP OES, Hg vapor preconcentration is not routinely applied. In contrast, microplasma-based techniques appear more suitable for coupling with on-line preconcentration, as their inherently low consumption of energy and gases makes extended analysis times less cost-prohibitive.

The aim of this work was to develop a method for the determination of ultra-trace levels of Hg in aqueous solutions using a low-operating-cost microplasma-based system combined with on-line preconcentration on a GT. Despite the considerable potential of such approaches, this area remains largely underexplored. To the best of our knowledge, only one study has addressed the integration of APGD with

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

a GT; however, the proposed system was only briefly described and limited to the analysis of gaseous samples [15].

In this study, the effect of the discharge power supply, *i.e.*, direct and pulsed current modes, on the emission characteristics of the generated microplasma was investigated. Subsequently, the operating conditions of the CV–APGD OES system were optimized, followed by coupling with a custom-built GT unit and evaluation of its analytical performance for water sample analysis. The trueness of the method was evaluated through recovery experiments with spiked drinking water samples and further confirmed by comparison with a reference ICP MS method.

2. Experimental

2.1. Instrumentation

Herein, a microplasma system previously implemented for the determination of trace levels of As, Sb, and Se [41], as well as Ge [42], was employed. Briefly, the discharge assembly consisted of two vertically oriented, coaxial electrodes mounted in a polytetrafluoroethylene (PTFE) housing (Figure 1). The lower electrode was a hollow tubular cathode allowing the discharge gas and Hg vapor to be introduced through a profiled gas nozzle. The upper electrode, acted as an anode, was a solid metallic roller. Both electrodes were fabricated from a W:Cu alloy (90:10, w/w), and the interelectrode gap was roughly 1 mm.

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

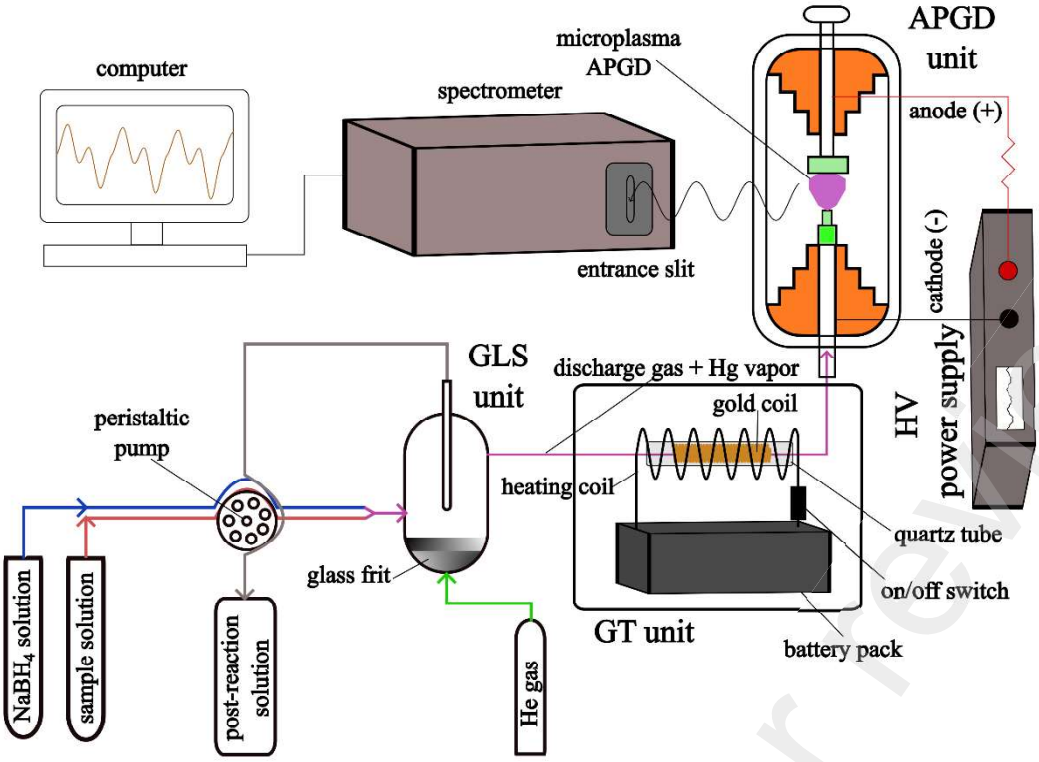


Fig. 1. Schematic diagram of the measurement system.

The performance of two direct current (DC) power sources was compared. The first operated in a constant-current mode (model DP50H-024pH, DSC Electronics), whereas the second was a pulsed power supply (model AVR-8A-B, Avtech Electrosystems). A detailed description of both supplies and a comparison of their performance is provided in Section 3.1. For the DC source, discharge voltage and current waveforms were monitored with a digital storage oscilloscope (model DHO4204, Rigol), and a pair of high-voltage probes (model P6015A, Tektronix; RP1018H, Rigol). For the pulsed source, the discharge current was determined using a current monitor (model 150, Pearson Electronics).

The radiation emitted by the microplasma was imaged onto the spectrometer entrance slit (10 µm) using an achromatic lens (f = 80 mm). The detection system comprised a Shamrock 500i spectrograph (Andor Technology) equipped with holographic gratings (1800 lines mm^{-1}, UV blaze; 1200 lines mm^{-1}, 500 nm blaze) and a CCD detector.

A custom-made Hg vapor generation unit has been previously described in detail elsewhere [43]. Briefly, the sample solution acidified with HCl and the alkalized reductant solution ($NaBH_4$ + 0.1%

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

NaOH) were delivered at flow rates of 3 mL min^{-1} using a peristaltic pump (ISM4312, Ismatec). Both streams were merged in a T-junction and subsequently transported to a glass gas–liquid separator (GLS). The post-reaction solution was removed by the same peristaltic pump, while the generated Hg vapors were swept by a carrier gas (He). When introduced into the APGD, the carrier gas also served as the plasma-forming gas; no additional gas flows were applied.

A custom-made GT unit was based on a quartz tube ($diameter_{in/out}$ = 0.63/0.83 cm) containing Au coils uniformly distributed in the central part of the tube over a length of 1.5 cm (Figure 2). The coils were fabricated from 1 m of high-purity Au wire (99.9%) with a diameter of 0.3 mm. The surface area of the coils available for Hg vapor adsorption was almost 10 cm^2. At a carrier gas flow rate of 250 mL min^{-1}, the residence time of Hg vapor in the Au-containing section was around 100 ms.

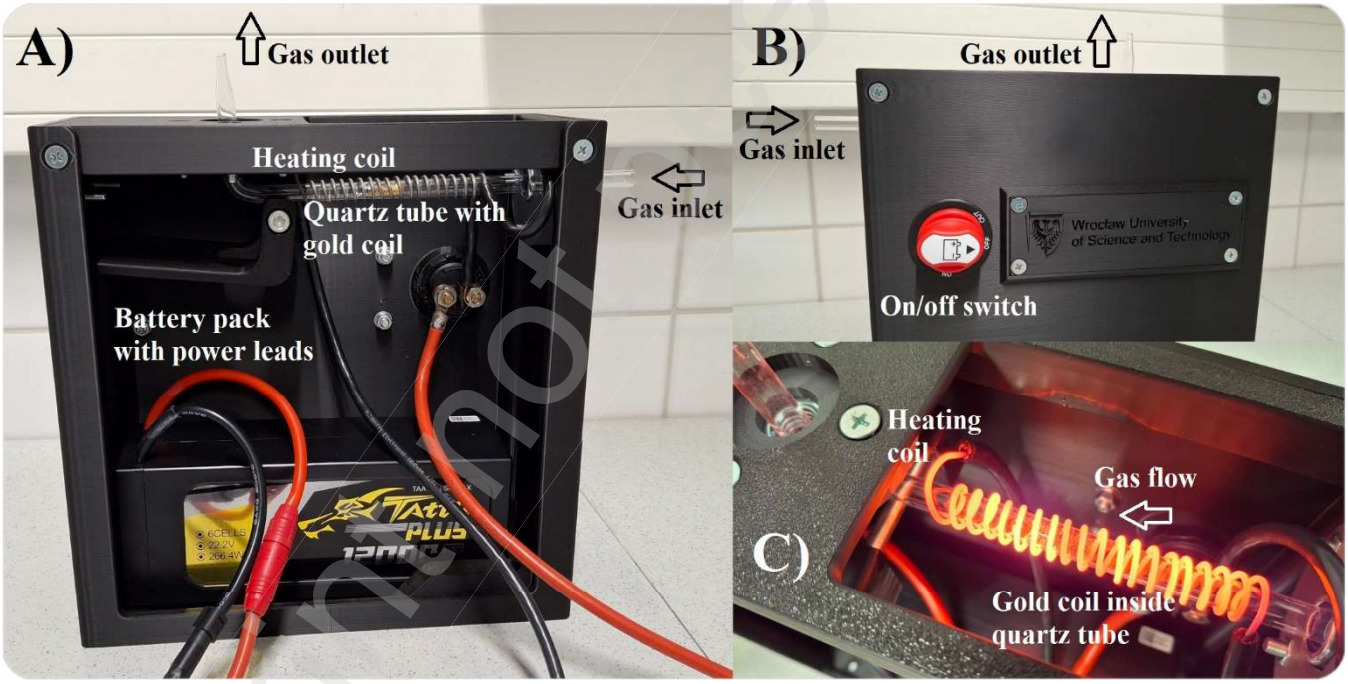


Fig. 2. Photographs of the custom-built gold trap (GT) unit. A) internal view, B) front panel, C) quartz tube with Au coil during heating.

A heating coil with a length of 9 cm, manufactured from Kanthal D® wire (diameter = 1.6 mm), was wound around the outer surface of the quartz tube. The coil was powered by a lithium-polymer (LiPo) battery with a capacity of 12000 mAh and a nominal voltage of 22.2 V (6S configuration). The LiPo

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

battery was selected due to its ability to deliver very high currents, which in the present setup reached up to 38 A. To ensure that the supply voltage did not vary significantly with the state of charge of the LiPo battery pack, the system was operated within a voltage range of 3.85–3.70 V per cell. The temperature of the GT unit (inside the quartz tube) was measured using a temperature meter (model HD 2307.0 RTD, Delta Ohm) equipped with a compatible resistance temperature detector (RTD). Although, due to the thermal inertia of the RTD, time-resolved temperature measurements provided only approximate values, they confirmed that the temperature was sufficient to release Hg vapors from the GT unit.

ICP MS was used as a reference method for Hg determination by CV–GT–APGD OES. The operating parameters of the ICP MS instrument (model Agilent 7500cx, Agilent Technologies) were set according to the manufacturer's recommendations. It was equipped with a MicroMist™ nebulizer (400 μL min^{-1}) and a Scott-type spray chamber cooled to 2 °C. The acquisition mode was set to full quantification, with an integration time of 0.1 s per point.

2.2. Reagents and sample preparation

Deionized water produced by a purification system (DL3-400S717PVMQE, Polwater) was used throughout the study. A stock Hg standard solution (1000 mg L^{-1}) for preparation of working standards, as well as Au and Ir standards (1000 mg L^{-1}) for ICP MS analysis were purchased from Merck. Analytical-grade $NaBH_4$ and NaOH solids were also obtained from the same supplier. Ultrapure hydrochloric acid (HCl, 32–35%, NORMATOM®) for trace-metal analysis was supplied by VWR International. High-purity He (99.999%) for the APGD generation and Ar (99.999%) for the operation of the ICP MS instrument were supplied by SIAD Poland.

Hg-containing working standard solutions, typically in the concentration range from sub-μg L^{-1} levels up to 10 μg L^{-1}, were prepared by multistep dilution of the stock standard solution using 4% HCl. A $NaBH_4$ solution was prepared by dissolving an appropriate amount of powdered $NaBH_4$ in a 0.1% (w/w) NaOH solution to ensure its stabilization.

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

Freshly collected drinking water samples from the municipal water supply in Wrocław were acidified with concentrated HCl to a final concentration of 4% (w/w). To verify the trueness of the proposed method, the standard addition approach was applied: water samples were spiked with a Hg standard solution to increase the Hg concentration by 0.25 μg L^{-1} or 0.50 μg L^{-1}. All samples were prepared and analyzed in triplicate using CV–GT–APGD OES with external calibration. Prepared tap water samples were also analyzed using a reference method, *i.e.*, ICP MS. Prior to the measurements, the sample introduction system (based on pneumatic nebulizer) was rinsed with a 1% HCl solution containing Au (100 μg L^{-1}, as $H[AuCl_4]$) to remove residual Hg from the system and eliminate memory effects. Before analysis, an $H[AuCl_4]$ solution was added to both samples and calibration standards to obtain an Au concentration of 100 μg L^{-1} and stabilize Hg^{2+} ions. The analytical signal was recorded for the ^{202}Hg isotope (IE_1 = 10.4 eV), whereas ^{193}Ir (IE_1 = 8.97 eV) was employed as an internal standard to compensate for signal drift.

2.3. Methods

In the CV–APGD OES method, the sample flow rate was kept constant and the generated vapors were immediately swept into the microplasma, resulting in an Hg emission line of constant intensity. For this steady state, the analytical signal was defined as the background-corrected intensity of the Hg I 253.7 nm line. In contrast, in the CV–GT–APGD OES method, the signal was time-dependent (transient) and exhibited a chromatographic-like profile. Since the time-resolved signal consisted of only a few data points and its maximum could not always be captured directly, the analytical signal was estimated by fitting the data with an exponentially modified Gaussian (EMG) function, an approach commonly used in chromatography. The net intensity of the Hg I 253.7 nm emission line as a function of time (1 s acquisition interval) was fitted to the EMG model to achieve the best agreement between the experimental and simulated signals. The function parameters were optimized numerically using Microsoft Excel's Solver tool to minimize the sum of squared errors (SSE). The analytical signal was then taken as the numerically determined maximum of the fitted EMG function.

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

The LOD for Hg was determined based on the relationship 3σ/a, where "σ" denotes the background-corrected standard deviation of a respective blank (n = 10), and "a" represents the slope of a given calibration curve.

The rotational temperature of OH ($T_{rot(OH)}$) was determined from unresolved rotational-vibrational OH spectra by fitting the experimental data with simulated spectra generated at different rotational temperatures using the LIFBASE 2.1 software. For this purpose, the (0–0) band of the OH $A^2\Sigma^+$–$X^2\Pi$ system, with a band head at 309.3 nm, was selected, and emission spectra were recorded in the 305–311 nm range.

3. Results and discussion

3.1. Selection of the HV power supply

In a preliminary experiment, two different HV power supplies were evaluated for their ability to generate plasma in an APGD system and for their efficiency in exciting introduced Hg vapors. The first unit (model DP50H-024pH, DSC Electronics) was a DC supply operating in constant-current mode with the current limiter engaged, continuously delivering energy. To prevent electrical arcing, a ballast resistor (5.6 kΩ, 50 W) was connected in series with the discharge circuit. Oscilloscope traces of the discharge voltage and current were consistent with the power supply settings (440 V, 30 mA), ensuring continuous energy delivery. The periodic pattern was identified on the current and voltage waveforms with approximately 1V/0.05 mA amplitude and 40 kHz frequency. The pattern was attributed to the internal operating frequency of the power supply; with an output ripple of ~0.2%, the system can still be considered to operate under DC conditions.

The second unit tested (model AVR-8A-B, Avtech Electrosystems) was a pulsed DC power supply delivering voltage in short rectangular pulses. The working hypothesis was that the discharge current during each pulse would reach substantially higher values, potentially improving the microplasma's overall energetics and the excitation conditions for Hg atoms.

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

Using the pulsed source, a stable microplasma was achieved only with He as the working gas at the maximum pulse frequency (1000 Hz) and duration (2 μs), imposed by a duty cycle limit of 0.2%. As shown in Figure 3, after pulse initiation, the voltage increased steeply, reaching 1000 V within approximately 50 ns (10–90% in 33 ns). Despite the nominal pulse duration of 2 μs, the actual pulse lasted less than 1 μs, with a full width at half maximum (FWHM) less than 0.4 μs. This behavior is most likely caused by the power supply's designed capacity, which cannot sustain the high-current discharge, resulting in a drop in output voltage after transferring a certain amount of charge . Despite the extremely small duty cycle (in practice, less than 0.1%), the peak current reached almost 16 A, nearly three orders of magnitude higher than with a constant DC power source. This represents more than 10 kW of instantaneous peak power; however, the mean power is only 2–3 W at a pulse repetition rate of 1 kHz. The estimated charge transferred per high-voltage pulse is 7–10 μC. A very high discharge current and its duration suggest that the discharge had the characteristics of a transient spark-to-arc discharge rather than a glow discharge supposed for the DC regime of operation.

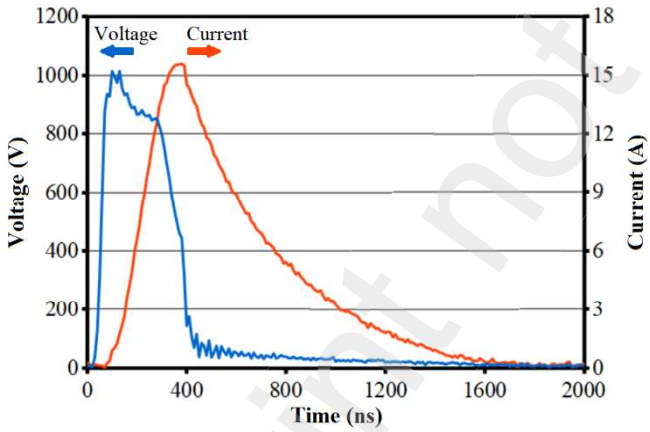


Fig. 3. Oscilloscope traces of the discharge voltage and current (pulsed DC power source).

The extremely high current in the pulsed DC plasma was reflected in the average $T_{rot(OH)}$, which was approximately twice that observed for the constant DC plasma, *i.e.*, 2680±25 K and 1200±10 K, respectively. It should be noted that the instantaneous $T_{rot(OH)}$ at the peak of the pulsed DC discharge was likely considerably higher.

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

The high current in the pulsed DC discharge was also associated with a much higher electron density. Figure 4 compares the normalized H_α emission profiles for the constant DC plasma and the pulsed DC plasma; the markedly larger FWHM in the latter case clearly indicates a much higher ionization degree [44]. Based on a rough estimation, the electron density for the constant DC discharge is on the order of ~10^{15} cm^{-3}, which is within the range of values previously reported for APGD with a liquid electrode [45–47]. In contrast, for the nanosecond pulsed discharge, the electron density increases to 10^{16}–10^{17} cm^{-3}, depending on the assumed instrumental contribution and plasma temperature.

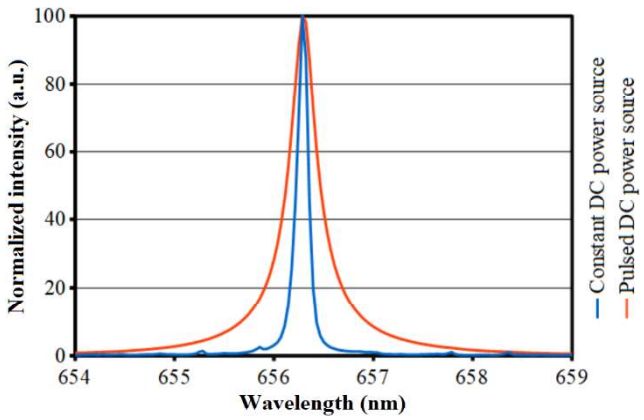


Fig. 4. Comparison of H_α line profiles for discharges driven by constant DC and pulsed DC power sources.

Given these observations, it was surprising that when the CV unit for Hg was connected to both discharge systems, no Hg emission lines were observed in the spectrum of the pulsed DC plasma. In contrast, the constant DC plasma produced a very intense atomic line at 253.7 nm, as well as several weaker atomic lines at 365.0 nm, 404.7 nm, 435.8 nm, 546.1 nm, and 577.0 nm.

Although, according to the working hypothesis, the pulsed DC plasma provided improved overall energetics, the discharge conditions were clearly unfavorable for Hg excitation. The very small duty cycle may partly account for the absence of Hg emission, but it is not the only factor. For instance, under the same conditions, the emission intensity of H lines were an order of magnitude higher than in the constant DC plasma. These results indicate that a more intense pulsed discharge does not necessarily provide more favorable excitation conditions for Hg atoms, even if it efficiently excites other species. Because of that, all subsequent experiments were conducted using the constant DC power supply.

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

246

247 *3.2. Optimization of CV–APGD OES operating parameters*

248 Since the presented microdischarge system had not previously been applied for Hg determination,
249 the initial experiments focused on the effect of operating parameters on the emission spectra, particularly
250 on the intensity of the Hg I line at 257.3 nm and surrounding NO γ (1-4) molecular band, which can
251 interfere with this line. The investigated parameters included the concentrations of $NaBH_4$ and HCl, the
252 discharge current, and the flow rate of the carrier/discharge gas (He). Optimization was performed using
253 a one-factor-at-a-time (OFAT) approach in the order listed above. The initial and optimized parameter
254 values are summarized in Table 1.

255

256 **Table 1.** Initial values, tested ranges, and optimized parameters for the CV–APGD OES system.

Parameter	Initial value	Tested range	Optimal value
$NaBH_4$ conc. (%, w/w)	0.005	0.005–0.5	0.01
HCl conc. (%, w/w)	16	2–16	4
Discharge current (mA)	25	15–40	20
Gas flow rate (sccm)	200	200–400	250

257

258 The investigated APGD system exhibited very limited tolerance to H_2, which is generated as a by-
259 product of $NaBH_4$ decomposition. Higher $NaBH_4$ concentrations thus caused a sharp decrease in the Hg
260 I 253.7 nm line intensity (Figure 5), a behavior also observed for other microplasma-based sources
261 [13,16]. An alternative reducing agent that could be employed is $SnCl_2$; in the CV process, it does not
262 produce H_2. However, it is ineffective in reducing organomercury compounds, which are commonly
263 present in water and food samples. Consequently, $SnCl_2$ is less versatile than $NaBH_4$, and therefore $NaBH_4$
264 (at a concentration of 0.01%) was retained for the remainder of this study.

265

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

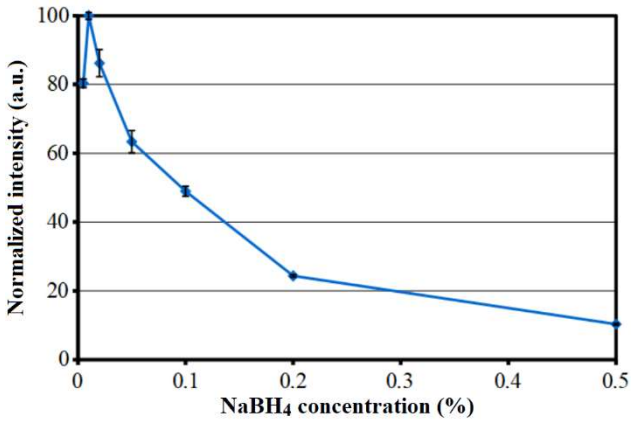


Fig. 5. Effect of $NaBH_4$ concentration on the intensity of the Hg I line at 253.7 nm.

Increasing HCl concentration from 2 to 16 % (w/w) linearly enhanced Hg emission by 50% without affecting the background. However, high HCl additions dilute the sample and increase consumption of costly ultra-pure acid; therefore, 4% (w/w) was chosen as the optimal concentration.

Increasing the discharge current above 30 mA caused a gradual decrease in the Hg I 253.7 nm line intensity. Simultaneously, across the tested current range, the background intensity doubled, resulting in a drastic deterioration of the signal-to-background ratio (SBR). A current of 20 mA ensured a stable microplasma and high Hg I line intensity, and was therefore selected as optimal value.

Regarding the discharge gas flow, the highest net intensity and SBR for the Hg I 253.7 nm line were obtained at 250 sccm. This flow rate represents a compromise between H_2 and Hg vapor dilution, the residence time of Hg in the microplasma, and the overall stability of the discharge.

Under the optimized operating conditions, the LOD for Hg in the CV–APGD OES method was 0.2 and 0.08 μg L^{-1} for integration times of 1 s and 10 s, respectively. These LODs are comparable to those reported for other glow discharge–based systems [16], including setups employing liquid electrodes [43,48], while the present system offers the advantage of a simpler design.

3.3. Coupling with a gold trap

The optimized CV–APGD OES system was coupled with a custom-built GT unit to enable Hg vapor preconcentration and enhance measurement sensitivity. The first set of experiments was designed

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

to evaluate the heating characteristics of the GT unit, including the heating rate, maximum attainable temperature, and cooling behavior. Cooling of the GT unit could occur either passively or be assisted by an auxiliary fan. In these experiments, a temperature probe was placed inside the GT unit to monitor its internal temperature during heating, while a constant flow of carrier gas (He, 250 sccm) was maintained.

Upon power-on (t = 0 s), the system was heated by a short, 10-s energy pulse. As shown in Figure 6, the temperature increased rapidly upon energizing and reached a maximum of approximately 370–375 °C in the post-heating phase. Since Hg release from the amalgam occurs efficiently at temperatures of around 200 °C or even lower [49], and analytical systems operating at 300 °C have been reported in the literature [50], the temperature attained in the present setup was considered sufficient for rapid analyte desorption.

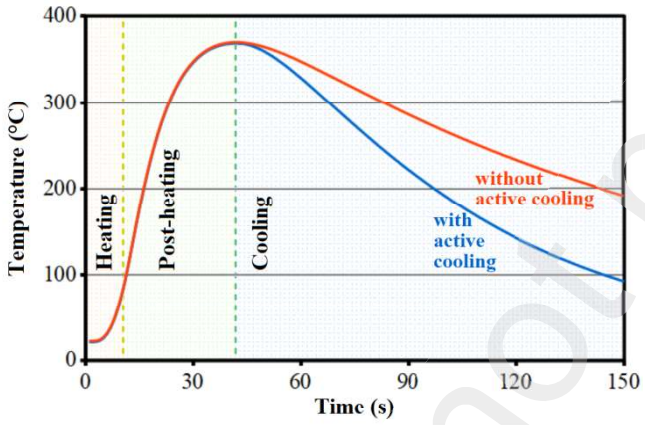


Fig. 6. Temporal evolution of temperature inside the GT unit following heater switch-on (t = 0 s). Heating time = 10 s.

After reaching the maximum temperature, the system was cooled either passively or with an auxiliary fan. Under passive cooling, the maximum cooling rate was 2.1 °C s^{-1}, implying that several minutes would be needed to reach a temperature suitable for efficient Hg trapping and thus limiting analytical throughput. Active cooling increased the maximum cooling rate to 3.8 °C s^{-1}, demonstrating the effectiveness of forced convection. Therefore, in all subsequent experiments, the fan was kept off

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

during heating and immediate post-heating stages, and turned on afterwards to rapidly cool the GT unit close to room temperature.

In the next experiment, the effect of the heating phase duration (5–15 s) on the time-resolved Hg emission signal was examined. A Hg standard solution was introduced into the CV–GT system for 5 min. After completion of the reaction and an additional 30 s vapor sweeping phase, which ensured quantitative transfer of the generated Hg vapor from the GLS to the GT unit, heating of the unit was initiated and the analytical signal was recorded. To verify whether Hg was completely released from the GT unit, an additional heating step was applied, serving as a 10 s cleaning phase.

When the initial heating time was set to 5 s, the main part of the measurement revealed a low-intensity, temporally broadened signal (Figure 7). Under these conditions, most of the Hg remained in the amalgam and was released predominantly during the cleaning phase. Increasing the heating time to 7 s resulted in an earlier onset and higher intensity of the analytical signal. However, the signal was still relatively broad, and small amounts of Hg remained trapped in the amalgam and were released during the cleaning step.

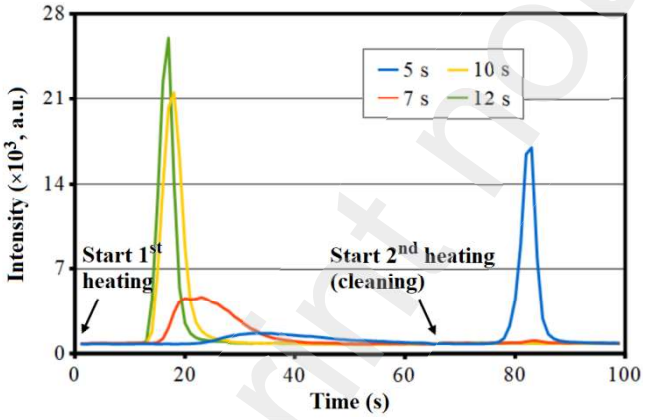


Fig. 7. Temporal evolution of Hg I at 253.7 nm emission signal in CV–GT–APGD OES following heater switch-on (t = 0 s and t = 65 s). 1st heating time = 5–12 s. 2nd heating (cleaning) time = 10 s.

Heating the GT unit for 10 s produced a high-intensity signal characterized by a narrow peak width and minimal tailing. Importantly, no analytical signal was observed during the cleaning phase, indicating

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

quantitative Hg release during the main measurement stage. An even more intense and slightly more compact signal was obtained when the heating time was extended to 12 s, resulting in a temperature of 390 °C inside the GT unit. Further prolongation of the heating phase did not lead to significant changes in the signal profile but could result in overheating of the system and would necessitate a longer cooling period. Consequently, a heating time of 12 s was selected as optimal for subsequent experiments. Under these conditions, all accumulated Hg was released and no additional cleaning phase was required.

Based on the performed experiments, an analytical cycle program was established, defining the durations of the heating, post-heating, and cooling stages prior to introduction of the next sample (Table 2). The total cycle time was 8 min 30 s, corresponding to an analytical throughput of 7 samples h^{-1}.

Table 2. Timing and temperature overview of the analytical cycle for CV–GT.

Phase	Time (duration)	Temperature (°C)
1. Vapor generation	0:00 to 5:00 (5 min)	~RT
2. Vapor sweeping	5:00 to 5:30 (30 s)	RT
3. Heating	5:30 to 5:42 (12 s)	RT→110
4. Post-heating	5:42 to 6:10 (28 s)	110→390
5. Active cooling	6:10 to 8:30 (2 min 20 s)	390→~RT

RT – room temperature.

3.4. Analytical performance of CV–GT–APGD OES

In the CV–GT–APGD OES method, the time-resolved signal acquired at 1 s intervals consisted of only a few data points. Attempting to capture the maximum directly from this sparse signal resulted in poor measurement precision, exceeding 10% at an analyte concentration of 1 μg L^{-1}. Some improvement was achieved when the analytical signal was taken as the area under the peak, which had a width of 5 s, yielding a precision of 7–8%. However, the best repeatability (6%) was obtained by approximating the peak with an EMG function, a strategy adapted from liquid chromatography [51], and taking its maximum

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

as the analytical signal. Finally, the Hg I 253.7 nm line exhibited an intensity more than 100-fold higher in the presence of the GT unit compared to CV–APGD OES alone.

The LOD for Hg was as low as 0.003 μg L^{-1}, highlighting the crucial contribution of the GT unit. This value lies between those reported for CV–AAS and extremely sensitive CV–AFS employing Au amalgamation (Table 3). The achieved LOD was also 1–2 orders of magnitude lower than those reported for competitive OES methods employing both microplasmas and commercially available ICP sources as excitation systems.

Finally, the LOD obtained in this study was approximately five times lower than that achieved using ICP MS with a pneumatic nebulization sample introduction (Agilent 7500cx), where the LOD was largely constrained by memory effects. Coupling ICP MS instrument with CV would greatly enhance its sensitivity, lowering the LOD to levels unattainable with the CV–GT–APGD OES system. However, under the conditions tested in this study, the CV–GT–APGD OES approach provided lower LODs and negligible memory effects, indicating that Hg vapors did not significantly adsorb onto the GLS walls and that Hg release from the GT unit was quantitative. The main advantage of the new method is its instrumental simplicity, lower maintenance costs, and the fact that it does not require highly trained personnel, thereby outperforming ICP MS in these aspects. A limitation in achieving even lower LODs for the CV–GT–APGD OES system was trace contamination in reagents, most likely originating from hydrochloric acid (HCl). Despite using the highest purity chemicals available, blank signals were small but variable; therefore, the instrumental LOD could, in principle, be further reduced.

Table 3. Comparison of limits of detection (LODs) for Hg in liquid samples obtained by different analytical methods.

Method	Preconcentration technique	Accumulation time (s)	Analytical throughput (samples h^{-1})	LOD (μg L^{-1})	Reference
CV–APGD OES	–[a]	–[a]	–[a]	0.2[b]/0.08[c]	This work
ICP MS	–[a]	–[a]	60	0.015	This work

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

CV–ICP OES	–[a]	–[a]	–[a]	0.54	[5]
SAGD OES	–[a]	–[a]	–[a]	0.16	[12]
SAGD–ICP OES	FIGA	60	–[a]	0.035	[37]
FI–SCGD OES	SPE	180	7	0.75	[14]
CV–AAS	SPE	100	22	0.01	[38]
CV–GT–APGD OES	GT	300	7	0.003	This work
CV AAS	GT	210	–[a]	0.006	[4]
FI–CV AFS	GT	100	9	8×10^{-5}	[39]
CV AFS	GT	30 mins	–[a]	3×10^{-6}	[40]

[a] Not applicable/not given. [b] Integration time = 1 s. [c] Integration time = 10 s. AAS – atomic absorption spectrometry. AFS – atomic fluorescence spectrometry. APGD – atmospheric pressure glow discharge. CV – cold vapor. FI – flow injection. FIGA – flow injection gas analysis. GT – gold trap. ICP – inductively coupled plasma. LOD – limit of detection. MS – mass spectrometry. OES – optical emission spectrometry. SAGD – solution anode glow discharge. SCGD – solution cathode glow discharge. SPE – solid phase extraction.

To assess the trueness of the CV–GT–APGD OES method, recovery experiments for Hg were performed using drinking tap water samples. The initial Hg concentration, determined by CV–GT–APGD OES, was estimated at 0.02±0.01 μg L^{-1}. The water samples were subsequently spiked with Hg standard solutions to increase the concentration by 0.25 and 0.50 μg L^{-1}. The obtained recoveries were 101% and 104%, respectively (Table 4), indicating satisfactory trueness of the proposed method. These results demonstrate that CV–GT–APGD OES enables reliable determination of Hg at sub-μg L^{-1} levels in water.

The maximum allowable concentration of Hg in drinking water is 1 μg L^{-1} under Directive (EU) 2020/2184 of the European Union and 2 μg L^{-1} according to the US Environmental Protection Agency. Higher guideline values have been established by the World Health Organization (6 μg L^{-1}), while several Asian and South American countries adopt limits of 1 μg L^{-1}. Regardless of the regulatory limit considered, the proposed method remains suitable for routine drinking water quality monitoring.

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

Table 4. Recoveries of Hg in spiked water samples determined by CV–GT–APGD OES and comparison with ICP MS as the reference method.

Measured ($\mu g\ L^{-1}$)*	Added ($\mu g\ L^{-1}$)	Found ($\mu g\ L^{-1}$)		Recovery (%)	
		CV–GT–APGD OES	ICP MS	CV–GT–APGD OES	ICP MS
0.02±0.01	0.25	0.27±0.06	0.25±0.05	101	93
0.02±0.01	0.50	0.54±0.04	0.53±0.03	104	102

*Based on CV–GT–APGD OES measurements.

As a reference method, both spiked samples and unspiked tap water samples were analyzed using ICP MS. While reliable results were obtained for the spiked samples, no trustworthy determination could be achieved for the original tap water sample due to pronounced memory effects. This issue persisted despite 30 min pre-rinsing of the sample introduction system with 1% HCl containing Au (100 $\mu g\ L^{-1}$, as $H[AuCl_4]$) for effective removal of residual Hg. This observation suggests that contamination was likely associated with internal components of the ICP MS system, such as the sample cone, skimmer cone, and ion lenses. Although their disassembly and cleaning can be performed by the instrument operator, this procedure is time-consuming and requires a higher level of expertise. Owing to its simpler and less maintenance-intensive setup, the CV–GT–APGD OES technique appears to be a more suitable choice for routine determination of Hg at sub-$\mu g\ L^{-1}$ levels.

4. Conclusions

A detailed evaluation of high-voltage power supplies revealed that a constant DC source provides more favorable conditions for Hg excitation in APGD than a pulsed DC supply. Despite its extremely high instantaneous power, the pulsed discharge was unsuitable for effective Hg excitation due to its very short duty cycle and transient behavior.

Under the optimized conditions of the CV–APGD OES method, LODs for Hg were 0.2 and 0.08 $\mu g\ L^{-1}$ for 1 s and 10 s integration times, respectively. Coupling the CV–APGD system with a custom-built GT unit enabled Hg vapor preconcentration and removal of H_2 excess from the discharge gas,

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

411 providing over a 100-fold enhancement in the intensity of the Hg I line at 253.7 nm. Under optimal
412 conditions (12 s heating of the GT unit), complete Hg release was achieved, and analytical signals could
413 be reliably quantified using an EMG approximation. The resulting repeatability and LOD for Hg were 6%
414 and 0.003 μg L^{-1}, respectively.

415 The CV–GT–APGD OES method was successfully validated using tap water, demonstrating
416 satisfactory trueness for Hg measurements at sub-μg L^{-1} concentration levels. CV–GT–APGD OES
417 outperformed ICP MS for trace Hg determination in water samples, while offering lower operating costs,
418 simpler instrumentation, and reduced maintenance requirements. Despite the relatively long analytical
419 cycle, which is inherent to on-line preconcentration methods, CV–GT–APGD OES is economically
420 advantageous owing to its low power requirements and reduced plasma-forming gas consumption.
421 Although the method requires 15 mL of sample per measurement (5 min × 3 mL min^{-1}), this is fully
422 compatible with drinking water analysis and does not limit its practical applicability, given the virtually
423 unlimited sample availability in such cases.

424

425 **ACKNOWLEDGMENTS**

426 This work has been supported by a bilateral Polish-Czech research project evaluated under the Lead
427 Agency principle. Paweł Pohl, Krzysztof Gręda, and Tymoteusz Kliś acknowledge the financial support
428 from the National Science Centre, Poland, WEAVE-UNISONO, grant no. 2022/04/Y/ST4/00055, while
429 Jan Čech, Tomáš Medek, Michal Pazderka and Pavel Dvořák are grateful to the Czech Science Foundation
430 (GAČR), Czech Republic, grant no. 23-05974K. The authors are grateful to Jan Kratzer, Milan Svoboda,
431 and Nikol Vlčková (all from the Institute of Analytical Chemistry, Czech Academy of Sciences) for
432 valuable comments on the manuscript.

433

434 **Declaration of generative AI and AI-assisted technologies in the manuscript preparation process**

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

During the preparation of this work the authors used ChatGPT (OpenAI) in order to improve the language quality of the English text. After using this tool, the authors reviewed and edited the content as needed and take full responsibility for the content of the published article.

References:

[1] B. Kang, J. Wang, S. Guo, L. Yang, Mercury-induced toxicity: Mechanisms, molecular pathways, and gene regulation, Sci. Total Environ. 943 (2024) 173577. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173577.

[2] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2025. https://doi.org/10.3133/mcs2025.

[3] L. Chirita, E. Covaci, M. Ponta, T. Frentiu, Mercury determination in various environmental, food and material complex matrices using unified operating conditions for a cold vapor generation high-resolution continuum source quartz tube atomic absorption spectrometry method, Anal. Methods 45 (2023) 6294–6301. https://doi.org/10.1039/d3ay01468a.

[4] M. Atasoy, D. Yildiz, I. Kula, A.I. Vaizogullar, Determination and speciation of methyl mercury and total mercury in fish tissue samples by gold-coated W-coil atom trap cold vapor atomic absorption spectrometry, Food Chem. 401 (2023) 134152. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134152.

[5] C.S. Provete, B.M. Dalfior, R. Mantovaneli, M.T.W.D. Carneiro, G. P. Brandão, Comparison of the performance of ICP-MS, CV-ICP-OES, and TDA AAS in determining mercury in marine sediment samples, ACS Omega 9 (2024) 49229–49238. https://doi.org/10.1021/acsomega.4c06144.

[6] J.-L. Liu, Q. Han, E.-Y. Hu, C. Yang, M.-M. Yin, Determination of trace mercury in water samples by cloud point extraction coupled with atomic fluorescence spectrometry, J. Anal. Chem. 78 (2023) 303–309. https://doi.org/10.1134/s1061934823030073.

[7] A.A. Lemos, C.E. Lujan, M.N. Oviedo, C. Acha, R.G. Wuilloud, Magnetic ionic liquid effervescence assisted liquid-liquid microextraction and atomic fluorescence spectrometry for sensitive determination of mercury species in water and wine samples, J. Food Compos. Anal. 136 (2024) 106710. https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106710.

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

[8] S.M. El-Safty, M.A. Khorshed, M.M. Ghuniem, Rapid determination of mercury in dust emission using cold vapour inductively coupled plasma optical emission spectrometer (CV ICP OES), Int. J. Environ. Anal. Chem. 102 (2022) 270–292. https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1720012.

[9] J.S. Silva, G.M. Heidrich, B.O. Poletto, J.N.G. Paniz, V.L. Dressler, E.M.M. Flores, Mercury determination in bioresorbable calcium phosphate using a new electrothermal vaporization system coupled to ICP-MS, J. Anal. At. Spectrom. 38 (2023) 1000–1006. https://doi.org/10.1039/d2ja00414c.

[10] Y. Cai, X.-G. Gao, Z.-N. Ji, Y.-L. Yu, J.-H. Wang, Nonthermal optical emission spectrometry for simultaneous and direct determination of zinc, cadmium and mercury in spray, Analyst 143 (2018) 930–935. https://doi.org/10.1039/c7an01633f.

[11] M. Puanngam, S.I. Ohira, F. Unob, J.H. Wang, P.K. Dasgupta, A cold plasma dielectric barrier discharge atomic emission detector for atmospheric mercury, Talanta 81 (2010) 1109–1115. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.02.005.

[12] K. Greda, M. Gorska, M. Welna, P. Jamroz, P. Pohl, In-situ generation of Ag, Cd, Hg, In, Pb, Tl and Zn volatile species by flowing liquid anode atmospheric pressure glow discharge operated in gaseous jet mode – Evaluation of excitation processes and analytical performance, Talanta 199 (2019) 107–115. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.058.

[13] M. Yuan, X. Peng, F. Ge, M. Zhao, Q. Li, Z. Wang, Ultrasensitive determination of mercury by solution anode glow discharge atomic emission spectrometry coupled with hydride generation, Chin. Chem. Lett. 31 (2020) 2814–2818. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.03.055.

[14] Q. Li, Z. Zhang, Z. Wang, Determination of Hg^{2+} by on-line separation and pre-concentration with atmospheric-pressure solution-cathode glow discharge atomic emission spectrometry, Anal. Chim. Acta 845 (2014) 7–14. https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.08.008.

[15] M. Gao, R. Rong, Z. Cai, Z. Wang, Ultra-sensitive determination of mercury in flue gas by atmospheric pressure glow discharge atomic emission spectrometry coupled with gold amalgam enrichment, J. Anal. At. Spectrom. 39 (2024) 2230–2234. https://doi.org/10.1039/d4ja00165f.

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

[16] R. Rong, Z. Cai, X. Li, Z. Wang, Ultra-sensitive determination of mercury by atmospheric pressure glow discharge atomic emission spectrometry coupled with cold vapor generation, J. Anal. At. Spectrom. 37 (2022) 2377–2382. https://doi.org/10.1039/d2ja00257d.

[17] H. Chen, Z. Wang, Ultrasensitive determination of mercury by atmospheric pressure glow discharge optical emission spectroscopy coupled with solution cathode glow discharge microplasma, J. Anal. At. Spectrom. 36 (2021) 2185–2191. https://doi.org/10.1039/d1ja00219h.

[18] F. Iaquinta, A. Mollo, I. Machado, R. Vogler, S. Gomes Banhos, A.R. Araujo Nogueira, Microwave-induced plasma optical emission spectrometry coupled to vapor generation (VG-MIP OES) as an alternative technique for As and Hg determination for seafood surveillance, Spectrochim. Acta B 232 (2025) 107281. https://doi.org/10.1016/j.sab.2025.107281.

[19] M. Borowska, K. Jankowski, Photochemical vapor generation combined with headspace solid phase microextraction for determining mercury species by microwave-induced plasma optical emission spectrometry, Microchem. J. 172 (2022) 106905. https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106905.

[20] X. Yuan, K. Li, Y. Zhang, Y. Miao, Y. Xiang, Y. Sha, M. Zhang, K. Huang, Point discharge microplasma for the determination of mercury in traditional Chinese medicines by chemical vapor generation atomic emission spectrometry, Microchem. J. 155 (2020) 104695. https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104695.

[21] J. Yang, Y. Lin, L. He, Y. Su, X. Hou, Y. Deng, C. Zheng, Three-dimensional printed dual-mode chemical vapor generation point discharge optical emission spectrometer for field speciation analyses of mercury and inorganic selenium, Anal. Chem. 93 (2021) 14923–14928. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c02023.

[22] S.B. Angyus, E. Levei, D. Petreus, R. Etz, E. Covaci, O.T. Moldovan, M. Ponta, E. Darvasi, T. Frentiu, Simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se, Te, Hg, Pb and Sn by small-sized electrothermal vaporization capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry using direct liquid microsampling, Molecules 26 (2021) 2642. https://doi.org/10.3390/molecules26092642.

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

[23] T. Frentiu, S. Butaciu, E. Darvasi, M. Ponta, M. Senila, D. Petreus, M. Frentiu, Analytical characterization of a method for mercury determination in food using cold vapour capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry – compliance with European legislation requirements, Anal. Methods 7 (2015) 747–752. https://doi.org/10.1039/c4ay02161d.

[24] W.R. Hatch, W.L. Ott, Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry, Anal. Chem. 40 (1968) 2085–2087. https://doi.org/10.1021/ac50158a025.

[25] K. Tanabe, J. Takahashi, H. Haraguchi, Vacuum-ultraviolet atomic absorption spectrometry of mercury with cold vapor generation, Anal. Chem. 52 (1980) 453–457. https://doi.org/10.1021/ac50053a018.

[26] H. He, Z. Zhu, H. Zheng, Q. Xiao, L. Jin, S. Hu, Dielectric barrier discharge micro-plasma emission source for the determination of thimerosal in vaccines by photochemical vapor generation, Microchem. J. 104 (2012) 7–11. https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.03.022.

[27] T. Klis, P. Pohl, A. Dzimitrowicz, P. Jamroz, A miniaturized microplasma excitation source coupled with photochemically induced volatile species generation as a cost-effective tool for in situ mercury pollution analyses, J. Anal. At. Spectrom. 39 (2024) 2982–2991. https://doi.org/10.1039/d4ja00306c.

[28] G.S. Coelho Jr, D.L.G. Borges, M. Svoboda, J. Dědina, J. Kratzer, Plasma-mediated vapor generation of mercury species in a dielectric barrier discharge: Direct analysis in a single drop by atomic absorption spectrometry, Spectrochim. Acta B 200 (2023) 106596. https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106596.

[29] K. Greda, M. Welna, A. Szymczycha-Madeja, P. Pohl, Sensitive determination of Ag, Bi, Cd, Hg, Pb, Tl, and Zn by inductively coupled plasma optical emission spectrometry combined with the microplasma-assisted vapor generation, Talanta 249 (2022) 123694. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123694.

[30] K. Greda, M. Welna, P. Pohl, Determination of Ag, Bi, Cd, Hg, Pb, Tl, and Zn by inductively coupled plasma mass spectrometry combined with vapor generation assisted by solution anode glow discharge – A preliminary study, Talanta 246 (2022) 123500. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123500.

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

[31] Z. Cai, H. Zou, Y. Chen, Z. Wang, Ultrasensitive determination of mercury by ICP-OES coupled with a vapor generation approach based on solution cathode glow discharge, Chin. Chem. Lett. 33 (2022) 2692–2696. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.09.107.

[32] X. Pan, Y. Lin, Y. Su, J. Yang, L. He, Y. Deng, X. Hou, C. Zheng, Methanol-enhanced liquid electrode discharge microplasma induced vapor generation of Hg, Cd, and Zn: the possible mechanism and its application, Anal. Chem. 93 (2021) 8257–8264. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c01091.

[33] A. Zhang, Y. Lin, J. Yang, L. He, Y. Deng, X. Hou, C. Zheng, Microplasma-induced vapor generation for rapid, sample preparation-free screening of mercury in fruits and vegetables, Analyst 146 (2021) 3852–3857. https://doi.org/10.1039/d1an00515d.

[34] A.-Q. Leng, Y.-F. Tian, M.-X. Wang, L. Wu, K.-L. Xu, X.-D. Hou, C.-B. Zheng, A sensitive and compact mercury analyzer by integrating dielectric barrier discharge induced cold vapor generation and optical emission spectrometry, Chin. Chem. Lett. 28 (2017) 189–196. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2016.06.056.

[35] Z. Zhu, G.C.-Y. Chan, S.J. Ray, X. Zhang, G.M. Hieftje, Use of a solution cathode glow discharge for cold vapor generation of mercury with determination by ICP-atomic emission spectrometry, Anal. Chem. 80 (2008) 7043–7050. https://doi.org/10.1021/ac8011126.

[36] G.S. Coelho Jr, V.P. Souza, J. Kratzer, J. Dědina, E.M.M. Flores, Plasma-mediated mercury vapor generation after microwave-induced combustion of fish tissue with detection by atomic absorption spectrometry, Spectrochim. Acta B 221 (2024) 107055. https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.107055.

[37] K. Greda, M. Welna, A. Szymczycha-Madeja, P. Pohl, Flow injection gas analysis (FIGA) for more sensitive determination of Hg by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, Talanta 253 (2023) 124072. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.124072.

[38] N. Ferrua, S. Cerutti, J.A. Salonia, R.A. Olsina, L.D. Martinez, On-line preconcentration and determination of mercury in biological and environmental samples by cold vapor-atomic absorption spectrometry, J. Hazard. Mater. 141 (2007) 693–699. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.028.

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

[39] A. Zierhut, K. Leopold, L. Harwardt, M. Schuster, Analysis of total dissolved mercury in waters after on-line preconcentration on an active gold column, Talanta 81 (2010) 1529–1535. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.02.064.

[40] Z. Ci, X. Zhang, Z. Wang, Elemental mercury in coastal seawater of Yellow Sea, China: Temporal variation and air–sea exchange, Atmos. Environ. 45 (2011) 183–190. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.025.

[41] K. Gręda, J. Kratzer, N. Vlčková, P. Pohl, A novel atmospheric pressure glow discharge system for sensitive determination of As, Sb, and Se by optical emission spectrometry following their hydride generation, Spectrochim. Acta B 213 (2024) 106879. https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.106879.

[42] 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), Spectrochim. Acta B 234 (2025) 107323. https://doi.org/10.1016/j.sab.2025.107323.

[43] M. Gorska, K. Greda, P. Pohl, On the coupling of hydride generation (HG) with flowing liquid anode atmospheric pressure glow discharge (FLA-APGD) for determination of traces of As, Bi, Hg, Sb and Se by optical emission spectrometry (OES), Talanta 222 (2021) 121510. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121510.

[44] M. A. Gigosos, M. A. Gonzalez, V. Cardenoso, Computer simulated Balmer-alpha, -beta and -gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics, Spectrochim. Acta 58 (2003) 1489–1504. https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00097-1.

[45] R. K. Marcus, B. T. Manard, C. D. Quarles Jr, Liquid sampling-atmospheric pressure glow discharge (LS-APGD) microplasmas for diverse spectrochemical analysis applications, J. Anal. At. Spectrom. 32 (2017) 704–716. https://doi.org/10.1039/c7ja00008a.

[46] M. R. Webb, G. C.-Y. Chan, F. J. Andrade, G. Gamez, G. M. Hieftje, Spectroscopic characterization of ion and electron populations in a solution-cathode glow discharge, J. Anal. At. Spectrom. 21 (2006) 525–530. https://doi.org/10.1039/b517418j.

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

[47] P. Bruggeman, D. Schram, M. Á González, R. Rego, M. G. Kong, C. Leys, Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy, Plasma Sources Sci. Technol. 18 (2009) 025017. https://doi.org/10.1088/0963-0252/18/2/025017.

[48] K. Greda, K. Kurcbach, K. Ochromowicz, T. Lesniewicz, P. Jamroz, P. Pohl, Determination of mercury in mosses by novel cold vapor generation atmospheric pressure glow microdischarge optical emission spectrometry after multivariate optimization, J. Anal. At. Spectrom. 30 (2015) 1743–1751. https://doi.org/10.1039/C5JA00170F.

[49] T. Morris, J. Sun, G. Szulczewski, Measurement of the chemical and morphological changes that occur on gold surfaces following thermal desorption and acid dissolution of adsorbed mercury, Anal. Chim. Acta 496 (2003) 279–287. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)01007-9.

[50] N. Bloom, W.F. Fitzgerald, Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold-vapour atomic fluorescence detection, Anal. Chim. Acta 208 (1988) 151–161. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)80743-6.

[51] A.P.R. Zabell, T. Foxworthy, K. Napoli Eaton, R.K. Julian, Diagnostic application of the exponentially modified Gaussian model for peak quality and quantitation in high-throughput liquid chromatography–tandem mass spectrometry, J. Chromatogr. A 1369 (2014) 92–97. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.10.005.

Preprint not peer reviewed

This preprint research paper has not been peer reviewed. Electronic copy available at: https://ssrn.com/abstract=7049468

Praca 4

Tymoteusz Kliś, Paweł Pohl, Anna Dzimitrowicz, Aleksandra Bielawska-Pohl, Magda Caban, Piotr Cyganowski, Aleksandra Klimczak, Piotr Jamróz., *Effect of cold atmospheric pressure plasmas on physicochemical, nutritional, and cytotoxic properties of red and white wines - comprehensive studies*. **Food Research International.** 2025, vol. 221, pt. 2, art. 117262, s. 1-13, https://doi.org/10.1016/j.foodres.2025.117262

Food Research International 221 (2025) 117262

Contents lists available at ScienceDirect

Food Research International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/foodres

Effect of cold atmospheric pressure plasmas on physicochemical, nutritional, and cytotoxic properties of red and white wines - comprehensive studies

Tymoteusz Klis [a], Pawel Pohl [a], Anna Dzimitrowicz [a], Aleksandra Bielawska-Pohl [b], Magda Caban [c], Piotr Cyganowski [d], Aleksandra Klimczak [b], Piotr Jamroz [a,*]

[a] Wroclaw University of Science and Technology, Department of Analytical Chemistry and Chemical Metallurgy, 27 Wybrzeze St. Wyspianskiego, 50-370 Wroclaw, Poland
[b] Hirszfeld Institute of Immunology and Experimental Therapy Polish Academy of Science, Laboratory of Biology of Stem and Neoplastic Cells, 12 Rudolfa Weigla, 53-114 Wroclaw, Poland
[c] University of Gdansk, Faculty of Chemistry, Department of Environmental Analysis, 63 Wita Stwosza, 80-308 Gdansk, Poland
[d] Wroclaw University of Science and Technology, Department of Polymer and Carbonaceous Materials, 27 Wybrzeze Stanislawa Wyspianskiego, 50-370 Wroclaw, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:
Non-thermal plasma
Alcoholic beverages
Inorganic and organic compounds
Bioavailability, proliferation activity

ABSTRACT

In recent years, there has been an increasing interest in natural food products, including wines, due to their unique properties such as high polyphenol content and antioxidant capacity. Here we presented controlled application of cold atmospheric pressure plasma (CAPP) for functional wine production. By treating red and white wine with CAPPs, significant improvements were observed, including: an increase in the contribution of the most bioavailable "< 5 kDa" fraction of metals and an increase in total phenolic compounds and phenolic acid content in red wine samples, among others. Furthermore, the application of CAPP maintained the cytotoxicity properties of red wine towards Caco-2 cell lines and was not toxic to normal FHs74 Int cell lines. The findings suggest that CAPP can be a valuable tool in the wine industry, producing wines with enhanced health benefits without compromising their natural qualities.

1. Introduction

Presently, a tendency related to rising consumption of natural food products is observed. With this in mind, consumers are focused on purchasing products characterized by lack of synthetic chemicals, including growth-accelerating substances, pesticides, fertilizers, and flavour aroma enhancers (Mesias et al., 2021; Roman et al., 2017). Among different liquid products, various wines gained wines' consumers and consumers' attention due to their unique characteristics, including an intense content of polyphenols and apparent selective antiproliferative and antioxidant properties (Kamei et al., 1998; Kim et al., 2006). These above-mentioned compounds usually are responsible for the stability of the beverages. Therefore, any excessive chemical substances should be excluded from the liquid food production process. In addition, the methods applied for achieving this aim must not adversely affect the composition, appearance, taste, color, and aroma of the final liquid food product. For these reasons, it becomes crucial to develop and adjust new technologies for food processing. Recently, a close focus has been paid to the utilization of cold atmospheric pressure plasmas (CAPPs) for the fabrication of food products with enhanced e.g. physicochemical, nutritional, and microbiological properties (Ding et al., 2022).

Among commonly applied liquid and solid food processing methods, such as sterilization and pasteurization (Belitz et al., 2008), CAPPs have been reported to positively affect foods properties on two levels. First, CAPPs might extend food product shelf life by inactivating selected and numerous microorganisms responsible for its spoilage (Ding et al., 2022; Pohl et al., 2022). Second, the application of CAPPs in food processing might affect the stability and concentration of defined organic compounds such as e.g. phenolic compounds in food products, which might increase their resistance to various chemical processes such as e.g. oxidation (Pohl et al., 2022). Both of these CAPP actions are related to

* Corresponding author.
E-mail address: piotr.jamroz@pwr.edu.pl (P. Jamroz).

https://doi.org/10.1016/j.foodres.2025.117262
Received 19 December 2024; Received in revised form 29 July 2025; Accepted 6 August 2025
Available online 8 August 2025
0963-9969/© 2025 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

the production of Reactive Oxygen and Nitrogen Species (RONS) during its operation (Pohl et al., 2022), making the CAPP-based processes effective, green, and sustainable. Until now, CAPP-based technology has been implemented for different functional liquid food product fabrications, including, e.g., fruit juices (apple (Dzimitrowicz et al., 2020), orange (Dzimitrowicz et al., 2022), pomegranate (Kovacevic et al., 2016), sapota (Rodriguez et al., 2022)), vegetable juice (carrot (Umair et al., 2019), beetroot (Dzimitrowicz et al., 2021), raspberry (Dzimitrowicz et al., 2025), and tomato (Starek et al., 2019), among others (Ding et al., 2022). However, considering CAPP as a method used in food processing, its effect on the flavour, taste, aroma, health, and safety should be deeply considered due to its *red-ox* properties. Referring to the flavour of a food liquid products, which, according to the definition provided by Taylor (1998), is occurring when the flavour-active molecules have been emitted from the food product and can be detected by the mouth and nose (Taylor, 1998), when CAPP technology is applied, it can impact the sensoric properties of food, depending on the characteristics of the applied CAPP source and operation properties, such as, e.g. type of applied discharge, treatment time, discharge atmosphere, or its current-voltage characteristics (e.g. Ucar et al., 2021). Having in mind the possibilities and impact on CAPP for food products treatment, at this point, it is crucial to estimate the safety-to-consume of CAPP-treated products. According to our best knowledge, the biological *in vitro* experiments related to the safety for consumption of food liquid products have been done only in our research group towards human intestinal epithelial cells (FHs 74 Int) (Dzimitrowicz et al., 2020), the human colon adenocarcinoma cells (Caco-2) (Dzimitrowicz et al., 2025, 2021), and non-malignant human intestine microvascular endothelial cells (HIMEC) (Dzimitrowicz et al., 2021). For this reason, further *in-vitro* and *in-vivo* experiments are necessary.

While concentrated effort has mostly been given to producing functional juices with extended shelf life and advanced physicochemical and nutritional properties (Pohl et al., 2022), there is a room to examine the effect of CAPP on the properties of wine due to its special chemical composition, primarily based on sugars, polyphenols, metals, and water (Pohl, 2007). However, there are only few studies in which the effect of CAPP on the physical and chemical properties of wine samples was investigated (Lukic et al., 2019; Niedzwiedz et al., 2022; Niedzwiedz, Simeonov, Wasko and Polak-Berecka, 2022; Sainz-Garcia et al., 2019).

In the work presented by Sainz-Garcia et al. (2019) wine samples were treated by CAPP in two modes: batch, nonflowing mode, and continuous flowing mode. However, in both cases, the CAPP was ignited under an argon atmosphere, increasing the cost of the functional food product manufacturing process. In the studies proposed by Niedzwiedz et al., 2022, and Lukic et al. (2019), the CAPP-based systems worked in stationary mode, limiting their utilization in the winemaking industry. Furthermore, in these reports, there is no information related to the bioavailability of elements in different fractions of wine (Niedzwiedz et al., 2022; Sainz-Garcia et al., 2019), they report only the impact of CAPP on quality (Sainz-Garcia et al., 2019) in addition to phenolic compounds (Lukic et al., 2019; Niedzwiedz et al., 2022) and the content of biogenic amine (Niedzwiedz et al., 2022). Having this in mind, in our research group we employed three continuous-flow reaction-discharge systems, using direct current (dc) atmospheric pressure glow discharge (APGD), generated in contact with a flowing liquid cathode (FLC) or anode (FLA), in addition to pulsed modulated radio-frequency atmospheric pressure glow discharge (pm-rf-APGD), generated in contact with a flowing liquid electrode (FLE) as a plasma source, to produce red and white wine of changed properties. To address the issue associated with the verification of the bioavailability and biosafety of the obtained wine samples, we have performed comprehensive analyses on the physicochemical, nutritional, and cytotoxic properties of those subjected to FLC-dc-APGD, FLA-dc-APGD, and FLE-pm-rf-APGD red and white wine samples. In the case of physicochemical and nutritional properties, the selected analytical methods and techniques were employed. On the other hand, cytotoxicity properties were chosen as a research indicator because it is a widely used and sensitive parameter for assessing potential health risks associated with the presence or transformation of bioactive compounds in food. Evaluating cytotoxicity allows us to determine whether the wine preservation process introduces any changes that could cause undesirable effects at the cellular level. Also, the mechanisms of CAPPs operation on functional wine production were discussed.

2. Experimental

2.1. Reagents and solutions

Red wine (*Shiraz Cabernet Sauvignon*, 2022) and white wine (*Sauvignon Blanc,* 2022) from the Western Cape region of South Africa were obtained in the local market. The wine bottles were stored at 4 °C until their subsequent analyses. For the proper assays, concentrated nitric acid (65 %), concentrated hydrochloric acid (37 %), and ICP multi-element standard solution were obtained from Supelco (Germany). Hydrogen peroxide, pepsin, pancreatin, aluminum chloride, sodium chloride, Folin-Ciocalteu reagent, and gallic acid were purchased in Sigma-Aldrich (Germany). On the other hand, methanol, sodium acetate, sodium bicarbonate, sodium carbonate, and sodium hydroxide were bought in Avantor Performance Materials, (Poland), when bile salts, Arnovos reagent, quercetin, and caffeic acid were obtained in Fluka (Germany), Chempur (Poland), and Pol-Aura (Poland), respectively. For chromatographic studies, ammonium formate, formic acid, and acetonitrile (ACN) were purchased in Thermo Fisher Scientific Inc., (USA). All the reagents for chromatographic studies were of chromatographic grade. For the cytotoxic studies, DMEM with GlutaMAX medium were bought in Thermo Fisher Scientific (USA). For medium supplementation, fetal bovine serum was obtained in FBS, Gibco (UK), and penicillin solution, and streptomycin solution were bought in Sigma-Aldrich, (Germany). An eBioscience™ Annexin V Apoptosis Detection Kit APC was purchased from Invitrogen (Thermo Fisher Scientific, USA). All reagents used during the elemental analyses were at least of analytical grade or better. De-ionized water was used in all water solutions throughout the study.

2.2. Adjustment of cold atmospheric pressure plasma-based reaction-discharge systems for wine treatment

To examine the effect of CAPP on the change in the physicochemical, nutritional, and cytotoxic properties of red and white wine samples, three continuous flow reaction-discharge systems (FLC-dc-APGD, FLA-dc-APGD, and FLE-pm-rf-APGD) were used, as was previously developed in our research group (*e.g.* Dzimitrowicz et al., 2021). The wine sample was delivered to these reaction-discharge by Masterflex L/S peristaltic pump (Core-Parmer, USA). The flow rate of the wine samples was 4.0 mL min^{-1} for FLC-dc-APGD and FLE-pm-rf-APGD, and 6.0 mL min^{-1} for FLA-dc-APGD. The difference in the flow rates of the samples was related to the difference in stability of each APGD system. CAPPs were generated in open-air atmosphere. The discharge current and voltage values for FLC-dc-APGD and FLA-dc-APGD were 42 mA, 1100 V and 50 mA and 1300 V, respectively. The discharge voltage was provided from HV-dc power generator (DSC,Germany). As for the FLE-pm-rf-APGD, this discharge was generated with a frequency of 150 kHz and a duty cycle of 20 % by the Dora Electronic Equipment plasma generator (Poland). After the CAPP treatment of the wine, the samples were collected in PP tubes (Equimed, Poland) and stored in the refrigerator for further characterization.

2.3. Estimation of the physicochemical and nutritional properties of analyzed wine samples

2.3.1. Determination of selected physicochemical properties in the wine samples

The physicochemical properties of untreated and CAPP-treated red and white wine samples were determined by measuring pH and conductivity in addition to the colour change estimation. These pH and conductivity measurements of wine samples were carried out using the CPC-505 Elmetron (Poland). The device was calibrated with the appropriate pH 4.0, pH 7.01 and 84 μS cm^{-1} conductivity standards (Hanna Instruments, Romania). For the evaluation of the colour of wine samples, the CIELab colour system was used. CIE L*a*b* parameters were acquired with the aid of a portable 4-Wave WR-18 colourimeter (Eplaneta, Poland). The measurements complied with the CIE methodology, involving a 2 standard observer and a D65 illuminator (Oleari, 2015). Furthermore, a 40 mm measuring head and a constant white background were used. All measurements were performed for 10-times diluted wine samples as follows First, the untreated wine samples were measured and the parameters L*a*b* were used as a reference. Afterwards, the CAPP-treated wine samples were measured and a difference in L*a*b* (ΔL, Δa, Δb) between the reference sample and the processed one was assessed. Then, a colour change (ΔE) was calculated using the cube root function of ΔL, Δa, and Δb. These parameters were also used to calculate the chroma and tint of all analyzed wine samples (Oleari, 2015).

2.3.2. Determination of selected nutritional properties in the wine samples studied

2.3.2.1. Element analysis. Untreated and CAPP-treated red and white wine samples were subjected to the analysis of the total content of selected metals (Al, Ba, Ca, K, Mg, Mn, Na, Sr, and Zn). Accordingly, 5.0 g of the analyzed wine samples were weighed into polypropylene (PP) digestion tubes (SCP Science), mixed with 1.0 mL of a concentrated HNO_3 solution, covered with PP covers, and placed into a DigiPREP Jr. digestion block (SCP Science) for their open-vessel wet digestion. The wet digestion at 120 °C lasted 60 mins and resulted in the reduction of the volume of the samples to less than 1 mL. After this time, 1 mL of a 30 % H_2O_2 solution was added to the aliquots left, which were heated again with the reagent at 120 °C for the next 30 mins. Finally, the resulting remnants after the wet digestion of the samples were reconstituted with water to 10.0 g and then analyzed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) on the total content (C_{total}) of Al, Ba, Ca, K, Mg, Mn, Na, Sr, and Zn versus the simple standard solutions.

Considering the physical fractionation of the metals due to size of their species, the following ultrafiltration protocol was used. At first, 15.0 g of wine samples (untreated and APGD-treated) were centrifuged through the Vivaspin 20 (Sartorius) ultrafiltration tubes having the molecular weight cut-off (MWCO) of 100 kDa. In this case, 5.0 g of the resulting permeates were taken for the element analysis by ICP OES (according to the description given above) on the concentration of the studied metals in the "<100 kDa" fraction ($C_{<100\ kDa}$). The rest 10.0 *g* of the permeates was centrifuged through the Vivaspin 20 ultrafiltration tubes having the MWCO of 5 kDa. As before, 5.0 g of the resulting permeates was subjected to the element analysis by ICP OES on the concentration of the studied metals in the "<5 kDa" fraction ($C_{<5\ kDa}$). The percentage contributions of 3 different size fractions were determined as follows: "<5 kDa", % = 100 × ($C_{<5\ kDa}/C_{total}$), ">100 kDa", % = 100 × ($C_{total} - C_{<100\ kDa}$)/$C_{total}$, and "5–100 kDa", % = 100 × ($C_{<100\ kDa} - C_{<5\ kDa}$)/$C_{total}$.

The concentrations of Al, Ba, Ca, K, Mg, Mn, Na, Sr, and Zn in all examined (wet digested) samples of wines (untreated and APGD-treated, subjected to the ultrafiltration-based physical fractionation) were determined by using an Agilent 5110 ICP-OES instrument (USA). The operational conditions of ICP-OES was presented in Table S5 (see SI).

2.3.2.2. Total phenolic compounds, total flavonoids, total phenolic acids, and saccharide content. In addition to determining the elemental composition of the studied wine samples, the nutritional properties of untreated and CAPP-treated red and white wines were characterized to estimate the concentrations of total phenolic compounds, flavonoids, total phenolic acids, and saccharides. The total content of phenolic compounds was evaluated using a Folin-Ciocalteu method with minor modification (Dzimitrowicz et al., 2021). Standard solutions based on gallic acids (up to 200 mg L^{-1}) were prepared by proper dilution of a 2000 mg L^{-1} standard gallic acid solution with de-ionized water. Then, a 0.50 mL of the analyzed standard solution (or wine samples) was mixed with 2.00 mL of 10-fold diluted Folin-Ciocalteu reagent and 10.00 mL of deionized water. After mixing and 3 mins of incubation at room temperature, 10 mL of 10 % Na_2CO_3 was added to the solutions. All samples were incubated for 30 mins at room temperature. The absorbances of solutions (725 nm) were measured with a Spectronic 20D UV/Vis absorption spectrophotometer (Thermo Scientific, USA).

The total concentration of flavonoids was estimated by applying the aluminum chloride addition method (Hossain et al., 2011). Standard solutions based on quercetin standards solutions (up to 200 mg L^{-1}) were prepared by proper dilution of 2000 mg L^{-1} of stock standard solution with methanol. Then, a 0.50 mL of standard solution (or proper wine sample) was mixed with 0.1 mL of 10 % $AlCl_3$, 0.1 mL of 1 mol L^{-1} of CH_3COONa, and 4.3 mL of de-ionized water (for standard solutions) or 0.5 mL of methanol and 3.8 mL of de-ionized water (for wine samples). All samples were mixed and then incubated at room temperature for 30 min. Subsequently, the absorbance of the solution was measured at 415 nm with a Spectronic 20D UV/Vis absorption spectrophotometer (Thermo Scientific, USA).

The total concentration of phenolic acids was determined using the Arnov's method with modification (Gawlik-Dziki et al., 2009). In this protocol, standard solutions of caffeic acids (up to 200 mg L^{-1}) were prepared by dilution of 2000 mg L^{-1} of stock solution with MeOH. Then, a 0.50 mL of the proper standard solution analyzed (or the appropriate wine samples) was mixed with 3.0 mL of deionized water (for standard solutions) or 2.5 mL of deionized water and 0.5 mL of MeOH (for wine samples), 0.5 mL of 0.5 mol L^{-1} of HCl, 0.5 mL of Arnov's reagent and 0.5 mL 1 mol L^{-1} of NaOH. The absorbance of the solution (490 nm) was then measured with a Spectronic 20D UV/Vis absorption spectrophotometer (Thermo Scientific, USA).

Finally, saccharide concentrations were evaluated using the Brix method (De Whalley, 2013). These measurements were based on the determination of the refracting indexes (RI) of the analyzed wine samples. These were acquired with the use of a Mettler-Toledo REFRACTO 30PX (USA) refractometer. Then, the obtained RI was recalculated using Brix charts (De Whalley, 2013).

2.4. Evaluation of the fragrance composition of wine by HS-GC–MS analyses in addition to the soluble organic profile by HPLC-DAD

Gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC–MS) was applied for qualitative analysis of volatile products from studied untreated and CAPP-treated wine samples. The volatile compounds were extracted using the headspace extraction technique (HS). The untreated and CAPP-treated samples were prepared in the same manner: 3.0 mL of the studied wine sample was introduced into a 10 mL HS glass vial with 1 g NaCl. Automatic HS extraction was performed with the AOC-500 autoinjector (Combi PAL system). The GC–MS and HS details are presented in Table S6 (see SI). Qualitative analysis was performed using the NIST library of mass spectra.

High-performance liquid chromatography (HPLC) with diode array detection (DAD) was applied for the comparison of the soluble organics profile in untreated and CAPP-treated wine samples. The samples were

first dissolved by mobile phase component A (1:1, *v*/v), then were mixed, and finally filtered by syringe filters (0.2 μm pore size, PES). This caused lower the eluotropic force of sample solvent and improved retention of most polar compounds. The mobile phase was composed of two solvents. Component A was 10 mmol L^{-1} of ammonium formate +1 % formic acid +5 % ACN (pH 3.12). Component B was ACN (HPLC grade). The Nexera XR HPLC system (Shimadzu) and Scherzo SM-C18 (3 μm, 150 × 4.6 mm, Impakt) were used. The stationary phase was mixed mode material (anion exchange+cation exchange+reversed phase+normal phase) for separation of ionized and ionizable more polar compounds. The gradient of elution was a change in B from 10 to 95 % in 12 mins, then 3 mins in 95 %, following the continuation of the starting conditions (5 mins). The flow rate of the mobile phase was 1 mL min^{-1}, while the injection volume was 25 μL, autosampler at 10 °C and column oven temperature 30 °C. The DAD detector was adjusted to monitor the spectrum range of 190–800 nm.

2.5. Assessment of the cytotoxicity of analyzed wine samples

2.5.1. In vitro proliferation and cytotoxic activity of studied wine samples

2.5.1.1. Cell culture conditions and experimental groups. The Caco-2 cell line (ATCC®HTB-37™), derived from human colonic adenocarcinoma, was obtained from ATCC. The normal human intestinal epithelial cell line-FHs 74 Int (ATCC® CCL-241™) was immortalized correspondingly to the previously published method of receiving stable cell lines (Dzimitrowicz et al., 2021). Both cell lines studied were used to assess the effects of CAPP-treated white and red wine solutions on cell viability.

To achieve this objective, cells were cultured in Opti-MEM with GlutaMAX (Thermo Fisher Scientific, USA) medium, supplemented with a 2 % FBS (Gibco, UK), a 100 U mL^{-1} penicillin solution, in addition to a 100 μg mL^{-1} streptomycin solution (Sigma-Aldrich, Germany). Subsequently, the cells were incubated at 37 °C under a 5 % CO_2 atmosphere. Cells were routinely passed using a 0.05 % trypsin/0.02 % EDTA (*w*/*v*, AIET, Poland) solution.

To sterilize the wine samples, they were filtered using MF-Millipore® membrane filter, 0.45 μm pore size (USA). To evaluate the effect of CAPP-treated wines on the proliferation efficacy of the tumour cell line (Caco-2) and the non-tumour cell line (FH 74 Int), cells were incubated with diluted samples of white and red wine that have previously been subjected to different CAPP treatments (FLC-dc-APGD, FLA-dc-APGD and pm-rf-APGD) or untreated (NT). Before all experiments, cells were seeded and incubated for 24 h in a serum-deprived medium. Subsequently, cells were incubated in serum-deprived medium containing 0.02, 0.20, 0.50, 2.00, or 5.00 % white and red wine for 24 h and 72 h. Concentrations of wine solution were proposed from the view of our previous studies (Dzimitrowicz et al., 2021). As a control, a culture medium without serum was used for all experiments. For the cytotoxicity tests, the solutions of wines having concentrations of 0.50 % and 5.00 % were chosen for further analyses based on the proliferation test results.

2.5.1.2. MTT assay. For this assay, cells were seeded in 96-well plates in duplicate at a concentration of 4 × 10^3 FHs74 Int and Caco-2 cells/well in Opti-MEM with GlutaMAX medium without FBS, supplemented with a 100 U mL^{-1} penicillin solution and a 100 μg mL^{-1} streptomycin solution (Dzimitrowicz et al., 2021). The next day, the cells were incubated with white or red wine solutions in the culture medium without serum (Opti-MEM). After 24 and 72 h, 100 μL of a 0.4 mg mL^{-1} MTT solution was added to each well and the cells were incubated for 3 h in the dark at 37 °C. Then, the MTT solution was removed, and 100 μL of DMSO was added to each well and subsequently incubated at 37 °C for 10 mins to dissolve the purple crystals. Absorbance was measured at 570 nm with a Victor 2 Perkin Elmer multifunction microplate reader (USA). Metabolic activity was calculated as the mean value±SEM of absorbance performed in three independent experiments carried out each time in duplicates. The results were analyzed using the unpaired *t*-test in the GraphPad Prism 8 software. Statistical comparisons between analyzed groups were performed using ANOVA followed by Tukey's post hoc test, with the significance level set at 1 % ($p < 0.01$).

2.5.1.3. Apoptosis analyses. Apoptosis was determined applying an ApoFlowEx FITC kit (EXBIO, Czech Republic) and the flow cytometry method. The number of late apoptotic, early apoptotic, and necrotic cells in all of the investigated groups was compared with the proper control (cells treated only with culture medium). Shortly, cells were seeded at a concentration of 2 × 10^4 FHs74 Int and Caco-2 cells and cultured in the medium containing serum in 48-well plates (Dzimitrowicz et al., 2021). After reaching a confluence of 70–80 %, the analyzed white or red wine solutions (0.50 and 5.00 %) were put into each well and the cells were incubated for another 24 and 72 h. Prior to flow cytometry analyses, the pictures of each well were taken utilizing a Primovert inverted microscope equipped with a dry 10× lens (Zeiss, Germany). The images were evaluated with Zen Blue software (Zeiss, Germany). For flow cytometry studies, cell culture supernatants (containing death cells) and adhered cells were harvested by trypsinization and washed in cold PBS. After centrifugation and removal of the supernatants, cell pellets were resuspended in an Annexin-binding buffer. Then Annexin V and propidium iodide (PI) were added to each of the studied sample according to the manufacturer's instructions and incubated for 15 mins at room temperature in the dark. Early apoptotic cells (Annexin V positive, PI negative), late apoptotic cells (Annexin V positive, PI positive), necrotic cells (Annexin V negative, PI positive), and alive cells (Annexin V negative, PI negative) were detected using the FL1 (for Annexin V FITC) and FL3 (for PI) modes. The gathered data were analyzed using a FACSCalibur flow cytometer (Becton Dickinson, USA). The percentage of apoptotic cells was calculated using the Flowing Software 2 programme (Turku Bioscience, Finland). All values were shown as mean values±SEM for three independent experiments, each consisting of technical duplicates. The results were evaluated using the GraphPad Prism 8 software. The *p*-values for comparisons between all investigated groups were calculated using one-way ANOVA followed by Tukey's post hoc test, with the significance level set at 1 % ($p < 0.01$).

2.6. Identification of reactive oxygen and nitrogen species

For the identification of RONS produced in the gaseous phase of the studied CAPP sources in contact with a studied wine samples, the Optical emission Spectrometry (OES) method was applied. Radiation emitted by CAPP sources was characterized with a Shamrock SR-500i spectrometer (Andor,UK) by focusing the radiation with an optical achromatic lens on the entrance slit of the spectrometer. The DU-920P-OE CCD camera (Andor, UK) was attached to the spectrometer operated in full vertical binning mode and cooled before measurement to −60 °C. The signal was measured with 0.1 s integration time in a spectral range of 200 to 900 nm.

3. Results and discussion

3.1. Evaluation of pH, conductivity, and colour of CAPP-treated wine samples

pH, conductivity, and colour are classified as physicochemical parameters that can change during the production and storage of drinks, affecting their qualities. For this reason, monitoring of these parameters after CAPP treatment is often classified as mandatory.

During the research, it was found that the pH of the CAPP-treated wines changed from 3.69 and 3.56 for untreated red and white wines to 3.60, 3.65, and 3.59 for FLC-dc-APGD, FLA-dc-APGD, and FLE-pm-rf-

APGD-treated red wine and to 3.49, 3.55, and 3.45 for FLC-dc-APGD, FLA-dc-APGD, and FLE-pm-rf-APGD-treated white wine, respectively. Changes in the pH and conductivity might be related to the character of the applied discharge as a CAPP source.

Considering the effect of CAPP on the conductivity, we have found that the conductivity of red and white wines increased after CAPP treatment. In the case of red wine, conductivity increased from 2.208 mS cm^{-1} to 3.129 mS cm^{-1}, to 2.360 mS cm^{-1}, and to 2.606 mS cm^{-1} after treatment with FLC-dc-APGD, FLA-dc-APGD, and FLE-pm-rf-APGD, respectively. The same trend was observed for the white wine samples treated with CAPP. Similarly to red wine, the highest increase in conductivity was observed when white wine samples were treated with FLC-dc-APGD (from 2.147 mS cm^{-1} to 2.878 mS cm^{-1}). For the other CAPP source, the conductivity of white wine increased from 2.147 mS cm^{-1} to 2.151 mS cm^{-1} and to 2.564 mS cm^{-1} for the white wine samples treated with FLA-dc-APGD and FLE-pm-rf-APGD, respectively. As suggested by Sainz-Garcia et al. (2019), when the conductivity of solutions decreases, it could be related to the decrease in the tartaric stability. Here, we have observed an increase in the conductivity values, which putatively prevented the loss in tartaric stability.

When we have applied FLC-dc-APGD, the wine was treated with positive ions originating in the APGD zone (Shirai et al., 2014). On the contrary, when we treated the sample using FLA-dc-APGD, the solution was irradiated only by electrons from the APGD zone (Shirai et al., 2014). Applying FLE-pm-rf-APGD, the solutions were bombarded either by positive ions or electrons from CAPP (Dzimitrowicz et al., 2018). Having this in mind, the trend of increasing conductivity might be associated with the form of the RONS and charged particles that emit from APGD during the wine sample treatment.

Taking a closer look at colour, this parameter needs to be analyzed due to its influence on consumer behavior. Eye-tracking studies have shown that visual appeal can have the greatest impact on a buyer's decision when choosing a product (Motoki et al., 2021). For this reason, in the case of CAPP-treated wines, we have examined their impact on the colour changes (see Table S1 in SI). As can be seen in Table S1, the CAPP treatment carried out on white wine resulted in a slight decrease in its colour brightness (negative ΔL). In addition, a slight change to red (positive Δa) and yellow (positive Δb) colours can be distinguished in the case of the FLE-pm-rf-APGD application. The use of FLA-dc-APGD and FLC-dc-APGD resulted not only in a greater decrease in colour lightness, compared to the application of pm-rf-APGD for white wine treatment, but also led to a colour shift towards green and blue (negative Δa and Δb, respectively). The differences are also reflected in the chroma values, namely relative saturation (Table S1). In this context, the application of the FLE-pm-rf-APGD configuration made the white wine colour "less saturated" in contrast to the FLA-dc-APGD and FLC-dc-APGD uses, resulting in a slight increase in the colour saturation of the samples. In addition, slight differences in tint were noticed. However, all observed changes when considered as the sample colour change (defined by ΔE parameter) were not perceptible by a human eye ($\Delta E < 1$).

A different situation was observed in the case of a red wine sample. In this case, an increase in lightness was observed when FLC-dc-APGD and FLE-pm-rf-APGD were used ($\Delta L > 0$), while the same parameter was observed in the case of the application of FLA-dc-APGD that resulted in $\Delta L < 0$. Simultaneously, regardless of the type, of the used CAPP, the processing of red wine resulted in colour shifts towards red/yellow that further yielded a significant change in colour saturation (chroma, Table S1). This may suggest the browning of saccharides, increased content of solid fraction, or pigment degradation. These could also be the reason that a colour change, defined by ΔE parameter was perceptible by close observation (in the case of FLE-pm-rf-APGD and FLA-dc-APGD) and readily perceptible by a human eye (in the case of FLC-dc-APGD).

3.2. Changes in concentrations of elements in CAPP-treated wine samples

3.2.1. Total concentrations of metals

Considering the treatment of both studied wines by different CAPP systems, it was found that the concentrations of measured metals (Al, Ba, Ca, K, Mg, Mn, Na, Sr, and Zn) increased on average by 9 %, 4 % and 23 % for the FLE-pm-rf-APGD, FLA-dc-APGD and FLC-dc-APGD systems applied, respectively, as compared to those measured in untreated wine (Table 1).

In general, the noted increases in the concentration of metals were nothing new (Dzimitrowicz et al., 2021), and very likely resulted from the evaporation of water during the CAPP operation in contact with wine. Therefore, the rate of the water evaporation for the studied CAPP systems sustained in contact with both wines was evaluated and considered in the obtained results; the highest was assessed for the FLC-dc-APGD system. When the water evaporation in differentially CAPP-treated red and white wines was included in the determined concentrations of metals, it was actually found that there were no statistically significant differences between the concentrations of metals determined

Table 1
Total concentrations of Al, Ba, Ca, K, Mg, Mn, Na, Sr, and Zn (in mg L^{-1}) determined in red and white wine samples untreated and treated by different APGD systems.

	Untreated	Treated by		
		FLE-pm-rf-APGD	FLA-dc-APGD	FLC-dc-APGD
Red wine				
Al	0.336 ± 0.002	0.381 ± 0.023 (0.360 ± 0.022)	0.362 ± 0.020 (0.342 ± 0.019)	0.421 ± 0.001 (0.356 ± 0.001)
Ba	0.333 ± 0.002	0.364 ± 0.009 (0.344 ± 0.009)	0.350 ± 0.014 (0.331 ± 0.013)	0.411 ± 0.009 (0.348 ± 0.008)
Ca	74.1 ± 4.8	76.1 ± 2.8 (71.9 ± 2.6)	73.8 ± 7.2 (69.8 ± 6.8)	86.0 ± 1.5 (72.8 ± 1.3)
K	1080 ± 10	1180 ± 30 (1120 ± 30)	1130 ± 50 (1070 ± 50)	1350 ± 20 (1140 ± 20)
Mg	169 ± 1	185 ± 4 (174 ± 4)	177 ± 8 (167 ± 8)	210 ± 4 (178 ± 3)
Mn	2.14 ± 0.02	2.34 ± 0.04 (2.21 ± 0.04)	2.24 ± 0.09 (2.12 ± 0.09)	2.63 ± 0.06 (2.22 ± 0.05)
Na	29.2 ± 0.2	31.5 ± 0.8 (29.8 ± 0.8)	30.1 ± 1.6 (28.5 ± 1.5)	36.6 ± 1.0 (30.9 ± 0.8)
Sr	0.889 ± 0.009	0.964 ± 0.016 (0.911 ± 0.015)	0.933 ± 0.041 (0.883 ± 0.039)	1.09 ± 0.03 (0.920 ± 0.025)
Zn	0.863 ± 0.011	0.989 ± 0.003 (0.934 ± 0.003)	0.921 ± 0.060 (0.871 ± 0.057)	1.10 ± 0.02 (0.930 ± 0.017)
White wine				
Al	0.838 ± 0.027	0.934 ± 0.012 (0.877 ± 0.011)	0.842 ± 0.007 (0.805 ± 0.007)	1.02 ± 0.02 (0.889 ± 0.018)
Ba	0.176 ± 0.004	0.197 ± 0.003 (0.185 ± 0.003)	0.177 ± 0.003 (0.169 ± 0.003)	0.212 ± 0.003 (0.185 ± 0.003)
Ca	74.4 ± 3.4	85.7 ± 3.8 (80.5 ± 3.6)	77.5 ± 0.4 (74.1 ± 0.4)	90.2 ± 0.3 (78.7 ± 0.3)
K	985 ± 27	1090 ± 30 (1030 ± 30)	997 ± 25 (954 ± 24)	1190 ± 20 (1040 ± 20)
Mg	99.9 ± 2.5	111 ± 3 (104 ± 3)	101 ± 2 (97.1 ± 1.9)	121 ± 2 (105 ± 3)
Mn	1.14 ± 0.03	1.26 ± 0.01 (1.18 ± 0.01)	1.14 ± 0.03 (1.09 ± 0.03)	1.35 ± 0.03 (1.18 ± 0.03)
Na	50.7 ± 1.7	56.4 ± 1.5 (53.0 ± 1.4)	51.7 ± 1.1 (49.5 ± 1.1)	61.8 ± 1.5 (53.9 ± 1.3)
Sr	0.505 ± 0.016	0.560 ± 0.008 (0.526 ± 0.008)	0.507 ± 0.011 (0.485 ± 0.011)	0.602 ± 0.013 (0.525 ± 0.011)
Zn	0.586 ± 0.027	0.644 ± 0.032 (0.605 ± 0.030)	0.581 ± 0.009 (0.555 ± 0.009)	0.781 ± 0.121 (0.681 ± 0.106)

Average concentrations ($n = 2$) and the standard deviations. In the brackets, the concentrations of metals are given, considering the evaporation of water for given APGD systems, i.e., red wine: 5.5 ± 0.6 % for FLE-pm-rf-APGD, 5.4 ± 0.6 % for FLA-dc-APGD, and 15.4 ± 0.4 % for FLC-dc-APGD; white wine: 6.1 ± 0.3 % for FLE-pm-rf-APGD, 4.3 ± 0.7 % for FLA-dc-APGD, and 12.8 ± 0.5 % for FLC-dc-APGD.

in untreated wines and those treated by different CAPP systems. This was proved by the Welch ANOVA test because the variances for the mean concentrations of the studied metals within the untreated and CAPP-treated red and white wines were unequal. The outcomes of this comparison are given in Table S2 (see SI), giving the averages and the standard deviations of the concentrations of Al, Ba, Ca, K, Mg, Mn, Na, Sr and Zn within the compared groups of wines in addition to the F* values and the significance of the Welch test (*p* values). In addition, a multiple comparison by means of the post-hoc Tukey honestly significant difference (HSD) test was carried out to find out which groups of wines differed from each other. These possible pairs of comparisons are also given in Table S2 along with the p values, showing the significance of the test used. As can be seen, for each determined metal, no difference was found in any of the pairs of the compared concentrations representing each group of the applied wine treatment; in all cases, the p values were much higher than the assumed 95.0 % significance level. Considering all these observations, it was concluded that none of the CAPP system used was a source of the contamination, while the effect of the metals concentrations increase is a result of the water evaporation due to the CAPP action in the applied flow-through systems. The effect of the CAPP treatment of red wine, limited to the action of a DBD plasma jet in a non-flow-through system, on its chemical composition was lately studied, however, the phenolic compounds (Niedzwiedz et al., 2022; Niedzwiedz, Simeonov, Wasko and Polak-Berecka, 2022), the biogenic amines (Niedzwiedz et al., 2022) were traced only; the concentration of metals was not examined so far in the case of wines.

3.2.2. *Size fractions of metals*

To get the insight into a more interesting physical fractionation pattern of the examined metals (Al, Ba, Ca, K, Mg, Mn, Na, Sr, and Zn) in the studied wines, resulting from their treatment by different APGD systems, a size fractionation procedure by using the ultrafiltration approach was carried out. The results of this physical (operational) speciation are collected in Table 2 (for red wine) and Table 3 (for white wine), giving the percentage contributions of the separated size fractions, i.e., "<5 kDa", "5–100 kDa" and ">100 kDa".

In the case of red wine, its treatment by the applied APGD systems resulted in the differentiated increases of the contributions of the "<5 kDa" fraction (in reference to the results achieved for untreated wine), which is likely to include the unbound metals ions, their labile species and the complexes with low molecular weight organic and inorganic ligands of the red wine matrix (Pohl et al., 2016). The highest overall increase of the fraction contributions of all studied metals was noted for the FLE-pm-rf-APGD system, which was changed from 13 to 14 % (for K and Na) to 37–39 % (for Ba and Sr), and was on average 25 % per each metal. However, the precision of the determined fraction contributions, expressed as the pooled standard deviation (SD), was less than fair, likely due to complex matrix of red wine and a high variation of the outcomes of the electrons and positive ions action on the constituents of this wine. In the case of the FLA-dc-APGD system, the abovementioned increase was somewhat lower, i.e., from 7 to 8 % (for K and Na) to 22–23 % (for Ba and Ca) with the average of 15 % per each metal. The precision of the results was either relatively low as a possible result of the highly variated action of the electrons from this discharge type on the constituents of red wine. Finally, in the case of the FLC-dc-APGD system, the increase of the contribution of the "<5 kDa" fraction was the lowest, i.e., from 2 % (Ba) to 13 % (Ca), with the average of 7 % per each metal. The precision of the results was, however, the best in this case; the pooled SD was in the range from 0.5 to 6.1 %.

Considering the "5–100 kDa" fraction, the decreases of its contributions were noted for all studied APGDs and for the overwhelming amount of analyzed metals (there were only 2 exceptions, i.e., for Ba and Sr in the case of FLC-dc-APGD). Accordingly, the highest decreases of the fraction contributions were established for the FLE-pm-rf-APGD system; in this case it was changed from 1 to 4 % (for Ba and Sr) to 23–27 % (for Al and Ca), with the average of 15 % per each metal. It was followed by the decreases of the fraction contributions assessed for the FLA-dc-APGD system, i.e., 6–7 % (for K and Na) to 19–20 % (for Al and Ca), with the average of 12 % per each metal. As for the "<5 kDa" fraction, the precision of the results obtained for both abovementioned systems was less than fair. The lowest overall (counting all studied metals) decrease of the contributions of the studied metals, except for Ba and Sr, was observed for the FLC-dc-APGD system; it changed from 1 to 3 % (for Mn and Zn) to 7–8 % (for Ca, K and Na), with the average of 5 % per each metal.

Finally, the less ambiguous changes were established for the highest size fraction determined here, i.e., ">100 kDa". For such metals like Ca (FLE-pm-rf-APGD and FLC-dc-APGD), K and Na (all examined APGD systems) and Mg (FLA-dc-APGD and FLC-dc-APGD), no changes in their fraction contributions were noted. In the case of other metals, e.g., Mg, Mn and Zn, the changes in the contributions of their ">100 kDa" fraction were quite low. The highest decreases of the contribution of this size fraction were observed for the FLE-pm-rf-APGD treatment, and for Ba (38 %) and Sr (33 %). Interestingly, they were coincident with the very high increases of the contributions of the "<5 kDa" fraction of these metals. For both dc-APGD systems, the decreases of the contribution of the ">100 kDa" fraction were moderate, i.e., 13 % (Ba) and 11 % (Sr) in the case of the FLA-dc-APGD system and 16 % (Ba) and 17 % (Sr) for the FLC-dc-APGD system, but the highest as compared for other metals. These decreases were again quite well coincident with the increases of the contribution of the "<5 kDa" fraction of these metals.

In summary about the APGD treatment of red wine, it was evident

Table 2
Percentage contributions of physical fractions of Al, Ba, Ca, K, Mg, Mn, Na, Sr and Zn separated and determined in untreated red wine and the one treated by different APGD systems.

	Untreated	Treated by		
		FLE-pm-rf-APGD	FLA-dc-APGD	FLC-dc-APGD
"<5 kDa" physical fraction				
Al	33.1 ± 2.5	57.5 ± 50.4 (↑ 24)	48.1 ± 33.3 (↑ 15)	32.4 ± 6.1 (↓ 1)
Ba	11.3 ± 0.7	50.3 ± 67.5 (↑ 39)	34.6 ± 40.8 (↑ 23)	13.6 ± 0.5 (↑ 2)
Ca	46.9 ± 4.5	76.8 ± 37.8(↑ 30)	69.3 ± 23.0 (↑ 22)	59.5 ± 4.9 (↑ 13)
K	82.1 ± 2.3	95.4 ± 13.6 (↑ 13)	89.2 ± 10.1 (↑ 7)	90.3 ± 1.6 (↑ 8)
Mg	54.2 ± 3.2	77.3 ± 39.2 (↑ 23)	66.6 ± 25.9 (↑ 12)	60.6 ± 4.8 (↑ 7)
Mn	47.2 ± 2.1	69.1 ± 35.9 (↑ 22)	58.0 ± 20.5 (↑ 11)	56.0 ± 3.5 (↑ 9)
Na	83.1 ± 1.9	96.6 ± 14.1(↑ 14)	91.0 ± 10.5 (↑ 8)	91.5 ± 3.2 (↑ 8)
Sr	16.8 ± 0.7	53.8 ± 61.9 (↑ 37)	38.1 ± 37.1 (↑ 21)	21.9 ± 1.1 (↑ 5)
Zn	33.1 ± 2.3	55.6 ± 38.6 (↑ 22)	45.9 ± 24.4 (↑ 13)	41.7 ± 4.0 (↑ 9)
"5–100 kDa" physical fraction				
Al	59.0 ± 2.8	32.4 ± 50.3 (↓ 27)	40.3 ± 33.3 (↓ 19)	54.2 ± 6.1 (↓ 5)
Ba	43.4 ± 24.7	42.1 ± 67.5 (↓ 1)	33.4 ± 40.8 (↓ 10)	57.6 ± 4.5 (↑ 14)
Ca	48.3 ± 9.8	25.4 ± 37.8(↓ 23)	28.0 ± 22.1 (↓ 20)	40.3 ± 4.9 (↓ 8)
K	17.9 ± 2.2	5.5 ± 13.6 (↓ 12)	10.6 ± 9.2 (↓ 7)	11.1 ± 1.1 (↓ 7)
Mg	44.6 ± 3.5	22.5 ± 39.2 (↓ 22)	32.1 ± 25.8 (↓ 12)	39.0 ± 4.9 (↓ 6)
Mn	37.8 ± 2.2	23.5 ± 35.9 (↓ 14)	27.8 ± 20.5 (↓ 10)	37.3 ± 3.6 (↓ 1)
Na	17.3 ± 1.9	7.3 ± 14.1(↓ 10)	11.0 ± 9.3 (↓ 6)	10.6 ± 2.1 (↓ 7)
Sr	42.3 ± 20.4	38.7 ± 61.9 (↓ 4)	32.4 ± 43.6 (↓ 10)	54.3 ± 4.4 (↑ 12)
Zn	43.2 ± 2.5	24.4 ± 38.6 (↓ 19)	30.3 ± 24.3 (↓ 13)	40.3 ± 4.1 (↓ 3)
„ > 100 kDa" physical fraction				
Al	7.9 ± 1.4	10.1 ± 6.2 (↑ 2)	11.6 ± 5.7 (↑ 4)	13.4 ± 0.2 (↑ 6)
Ba	45.2 ± 24.7	7.6 ± 2.7 (↓ 38)	32.0 ± 28.2 (↓ 13)	28.8 ± 4.9 (↓ 16)
Ca	4.8 ± 10.8	-[a]	2.7 ± 9.7 (↓ 2)	-[a]
K	-[a]	-[a]	-[a]	-[a]
Mg	1.2 ± 1.6	0.2 ± 3.5 (↓ 1)	-[a]	-[a]
Mn	15.0 ± 1.2	7.4 ± 2.5 (↓ 8)	14.2 ± 4.3 (↓ 1)	6.7 ± 2.5 (↓ 8)
Na	-[a]	-[a]	-[a]	-[a]
Sr	40.8 ± 20.4	7.4 ± 1.8 (↓ 33)	29.5 ± 23.4 (↓ 11)	23.8 ± 4.4 (↓ 17)
Zn	23.7 ± 1.6	20.0 ± 0.6 (↓ 4)	23.9 ± 7.0 (↑↓)	18.0 ± 2.1 (↓ 6)

Average values ($n = 2$) and the pooled standard deviations. In the brackets, the percentage increases (↑) or decreases (↓) of the contributions of the physical fractions separated in treated wine are given in reference to the contributions of these fractions in the untreated wine.

[a] For a given metal, its concentration in the permeate is the same or even higher than its total concentration.

Table 3
Percentage contributions of physical fractions of Al, Ba, Ca, K, Mg, Mn, Na, Sr and Zn separated and determined in untreated white wine and the one treated by different APGD systems.

	Untreated	Treated by		
		FLE-pm-rf-APGD	FLA-dc-APGD	FLC-dc-APGD
"<5 kDa" physical fraction				
Al	86.4 ± 4.5	85.1 ± 7.6 (↓ 1)	87.5 ± 2.2 (↑ 1)	77.2 ± 1.5 (↓ 9)
Ba	55.4 ± 1.9	56.2 ± 3.9 (↑ 1)	56.6 ± 1.1 (↑ 1)	56.0 ± 1.9 (↑ 1)
Ca	99.1 ± 4.8	93.2 ± 37.8(↓ 6)	97.4 ± 1.1 (↓ 2)	96.0 ± 1.2 (↓ 3)
K	99.7 ± 3.1	101 ± 4 (↑ 1)	102 ± 3 (↑ 3)	102 ± 2 (↑ 2)
Mg	97.7 ± 3.6	97.2 ± 4.1 (↑↓)	99.8 ± 2.5 (↑ 2)	96.7 ± 2.3 (↓ 1)
Mn	90.3 ± 3.1	95.5 ± 8.1 (↑ 5)	93.1 ± 2.5 (↑ 3)	94.2 ± 3.2 (↑ 4)
Na	101 ± 4	102 ± 4 (↑ 1)	103 ± 2 (↑ 2)	103 ± 3 (↑ 2)
Sr	61.2 ± 2.1	65.1 ± 4.7 (↑ 4)	83.2 ± 1.6 (↑ 2)	65.0 ± 2.2 (↑ 4)
Zn	79.7 ± 5.7	83.1 ± 9.6 (↑ 3)	82.1 ± 1.2 (↑ 2)	74.4 ± 11.9 (↓ 5)
"5–100 kDa" physical fraction				
Al	3.8 ± 7.0	4.7 ± 7.9 (↑ 1)	6.0 ± 2.2 (↑ 2)	9.6 ± 0.6 (↑ 6)
Ba	40.2 ± 5.3	39.8 ± 4.3 (↑↓)	43.1 ± 0.9 (↑ 3)	37.8 ± 3.3 (↓ 2)
Ca	1.5 ± 4.1	0.7 ± 4.1(↓ 1)	1.8 ± 1.2 (↑↓)	8.2 ± 1.6 (↑ 7)
K	-[a]	-[a]	-[a]	1.1 ± 1.6 (↑ 1)
Mg	-[a]	-[a]	-[a]	5.5 ± 1.9 (↑ 6)
Mn	-[a]	-[a]	2.1 ± 1.5 (↑ 2)	0.7 ± 2.6 (↑ 1)
Na	-[a]	-[a]	-[a]	1.3 ± 1.1 (↑ 1)
Sr	32.1 ± 6.2	30.5 ± 5.2 (↓ 2)	34.6 ± 1.5 (↑ 2)	29.8 ± 2.2 (↓ 2)
Zn	-[a]	-[a]	1.7 ± 0.5 (↑ 2)	1.5 ± 3.0 (↑ 4)
">100 kDa" physical fraction				
Al	9.8 ± 6.9	10.2 ± 2.8 (↑↓)	6.6 ± 1.1 (↓ 3)	13.3 ± 1.9 (↑ 4)
Ba	4.4 ± 5.6	4.0 ± 2.4 (↑↓)	0.3 ± 1.9 (↓ 4)	6.2 ± 3.1 (↑ 2)
Ca	-[a]	6.1 ± 4.5 (↑ 7)	0.9 ± 0.8 (↑ 1)	-[a]
K	1.6 ± 2.8	5.5 ± 3.9 (↑ 4)	-[a]	-[a]
Mg	2.8 ± 2.7	7.2 ± 4.3 (↑ 4)	1.1 ± 2.4 (↓ 2)	-[a]
Mn	9.7 ± 6.5	6.2 ± 2.1 (↓ 4)	4.8 ± 2.4 (↓ 5)	5.2 ± 2.0 (↓ 5)
Na	-[a]	4.7 ± 3.3 (↑ 5)	-[a]	-[a]
Sr	6.7 ± 6.8	4.4 ± 2.7 (↓ 2)	2.2 ± 2.4 (↓ 4)	5.2 ± 2.6 (↓ 2)
Zn	22.4 ± 7.4	17.6 ± 5.6 (↓ 5)	16.2 ± 1.6 (↓ 6)	24.0 ± 16.0 (↑ 2)

Average values (n = 2) and the pooled standard deviations. In the brackets, the percentage increases (↑) or decreases (↓) of the contributions of the physical fractions separated in treated wine are given in reference to the contributions of these fractions in the untreated wine.

[a] For a given metal, its concentration in the permeate is the same or even higher than its total concentration.

that it resulted in the decrease of the contributions of the ">100 kDa" and "5–100 kDa" fractions of the studied metals, and contributed to the increase of their "<5 kDa" fraction, which is likely to be the most bioavailable part of their total content, mostly because of the presence of the unbound metals ions, the labile species of these metals and their stable complexes with the low molecular weight organic and/or inorganic compounds (Pohl et al., 2016).

The treatment of white wine by the applied APGD-systems was underwhelming as compared to red wine. The action of the FLE-pm-rf-APGD led to the increase of the contributions of the "<5 kDa" fraction by just 1–5 % (for Ba, K, Mn, Na, Sr and Zn). For two other dc-APGD systems, the effect was even lower, i.e., by 1–3 % (for Al, Ba, Mn, Na and Sr) in the case of the FLA, and by 1–4 % (for Ba, K, Mn, Na, and Sr) in the case of the FLC. Surprisingly, there were also established the decreases of the contribution of the "<5 kDa" fraction, e.g. of Ca (by 6 %, 2 % and 3 % for the FLE-pm-rf-APGD, FLA-dc-APFD and FLC-dc-APGD systems, respectively), Al (by 9 % for the FLC-dc-APGD system) and Zn (by 5 % for the FLC-dc-APGD system). These changes observed for the "<5 kDa" fraction were, in general, coincident with the changes observed for the contributions of both high molecular weight fractions, i.e., ">100 kDa" and "5–100 kDa".

The less firm changes in the physical fractionation pattern of the studied metals in white wine treated by different APGD-systems, however, could be related to the less complex chemical composition of this wine and a lower degree of the metals complexation by organic compounds, as was evident on the basis of the contributions of the "<5 kDa" fraction in both studied wines. Here, the contributions of the "<5 kDa" fraction of Al, Ba, Ca, Mg, Mn, Sr and Zn in white wine were by 43–56 % higher than the respective contributions of these metals in red wine, pointing that in the latter case the binding of the metals by different organic ligands was higher and therefore could be responsible for higher changes in the fractionation pattern of the analyzed metals due to the APGD action.

3.3. Concentration of total phenolic compounds, total flavonoids, total phenolic acids, and saccharides in wine after CAPP treatment

As red and white wines are products rich in many types of nutritional compounds, it was necessary to monitor how the application of APGD affects the concentration of total phenolic compounds, total flavonoids, total phenolic acids, and saccharides in the studied wines samples.

As is given in Table 4 and Table S3 (statistical analyses), the total content of phenolic compounds in the CAPP-treated wine samples is generally increased (excluding white wine treated by FLA-dc-APGD). Lukic et al. (2019) observed a slight increase in phenolic acid content, however, only in the case of white wine subjected to high voltage electrical discharge plasma, which in the view of our studies confirmed that CAPP led to an increase in the concentration of total phenolic in the white samples subjected to FLE-pm-rf-APGD and FLC-dc-APGD.

Considering the content of flavonoids in the investigated wine samples, their concentrations increased in the case of white wine treated with all types of CAPP and decreased in the case of red wine for all types of CAPP, respectively (Table 4, Table S3). Observed positive changes have occurred most likely as a result of the destructive influence of CAPP on the cell membranes. Negative changes in flavonoids content could be the result of the degradation of aromatic structures by RONS produced during the CAPP treatment of wine. In this context, Niedzwiedz et al., 2022 stated that plasma-assisted storage conditions might affect the concentration of flavanols and flavan-3-ols, in wine samples.

Taking into account the content of total phenolic acids such as, e.g. ferulic, gallic, coumaric, caffeic, and caftaric acid, among others (Niedzwiedz et al., 2022), the increase in the concentration of total

Table 4
Nutritional properties in the view of content of total phenolic compounds, flavonoids, phenolic acids (in mg L^{-1} ± SD), and saccharide (in °Brix) in the untreated and FLE-pm-rf-APGD, FLA-dc-APGD, FLC-dc-APGD treated red and white wine samples.

	untreated	FLE-pm-rf-APGD	FLA-dc-APGD	FLC-dc-APGD
Red wine				
total phenolic compounds	2090.0 ± 17.0	2423.0 ± 26.0 (2288.7)	2215.0 ± 21.0 (2094.8)	2683.0 ± 30.0 (2271.3)
flavonoids	120.8 ± 1.3	99.8 ± 1.6 (94.3)	106.3 ± 1.3 (100.5)	111.9 ± 4.7 (94.7)
phenolic acids	912.8 ± 7.7	1046.0 ± 2.2 (988.0)	1128.0 ± 10.0 (1066.8)	1229.0 ± 10.0 (1040.4)
°Brix	2.15	2.15	2.35	2.08
White wine				
total phenolic compounds	236.6 ± 0.9	236.6 ± 0.9 (222.2)	227.4 ± 0.3 (217.5)	271.0 ± 3.2 (236.3)
flavonoids	13.7 ± 0.2	14.7 ± 0.3 (13.8)	14.4 ± 0.3 (13.8)	17.3 ± 0.2 (15.1)
phenolic acids	14.3 ± 0.2	22.2 ± 0.3 (20.9)	20.2 ± 0.2 (19.3)	22.5 ± 0.1 (19.6)
°Brix	1.59	1.25	1.66	1.25

Average concentrations (n = 2) and the standard deviations. In the brackets, the concentrations of compounds are given, considering the evaporation of water for given APGD systems, i.e., red wine: 5.5 ± 0.6 % for FLE-pm-rf-APGD, 5.4 ± 0.6 % for FLA-dc-APGD, and 15.4 ± 0.4 % for FLC-dc-APGD; white wine: 6.1 ± 0.3 % for FLE-pm-rf-APGD, 4.3 ± 0.7 % for FLA-dc-APGD, and 12.8 ± 0.5 % for FLC-dc-APGD.

phenolic acids from 7.61 % determined for red wine subjected to pm-rf-APGD to 31.6 % for white wine subjected to pm-rf-APGD has been observed (Table 4, Table S3). This finding is consistent with the work of Niedzwiedz, Simeonov, Wasko and Polak-Berecka, 2022, who observed the increase in phenolic acids content following DBD treatment of red wine.

Further considerations involved slight changes in sugar content, as is defined by the °Brix values (Table 4). However, it is worth noting that the application of FLA-dc-APGD in the case of both white and red wine processing results in increasing °Brix values. This may suggest that the uses of FLA-dc-APGD processing could have led to generation of different RONS, and this could further explain why the colour of FLA-dc-APGD treated red wine became 'less bright' (Table 4, Table S1).

3.4. Examination of volatile and organics compounds profiles

The determination of the fragrance and composition of organic compounds in liquid food products is crucial. Bearing this in mind, we have performed the chromatographic analyses of the volatile and organic compound profiles of the studied wine samples in order to confirm that the specific smell of wine (HS-GC–MS) has not been lost, and to evaluate the presence of organic compounds (HPLC-DAD). All chromatograms (HS-GC–MS and HPLC-DAD) of untreated and CAPP-treated wine samples are shown in Fig. 1.

Taking into account studies associated with wine fragrance (Fig. 1A, B), analytes whose corresponding to the library was greater than 90 % are listed in Table S4 (see SI). The fragrance substances found in the studied wine samples are mainly alcohols and esters, which are typical for wines (see Table S4, Saberi et al., 2012). Based on the results collected (Fig. 1A,B and Table S4) it can be stated that the general composition of volatile wine compounds remains the same after each CAPP treatment, except for two examples. Volatile compounds with a retention time of 6.08 min were assigned to diethyl acetal and were almost absent in untreated white wines. However, this compound is typical for other alcohols, such as whisky and sherry, and is responsible for their flavour. Additionally, this substance is easily hydrolyzed in the stomach and approved for food addition. In the case of the application of CAPP for the treatment of white wine, it might be produced as a product of the oxidation and degradation of higher-mass compounds. As it has a specific smell, it could change the perception of wine olfactory, while it was found in relatively high concentration compared to other compounds (based on the highest areas in the chromatograms, Fig. 1A,B). Reflecting on the red wine sample, 4-methyl-3,5-dioxadecane was found only in the CAPP-treated sample. This substance is a fragrance, it was found, for example, in muscat wine (Bakharev et al., 2021). Most probably it is a compound, which could not change the scent of wine, since its peak is very low on the chromatograms. Similarly to acetal, its chemical structure suggests that its product of oxidation is coupled with degradation to lower mass compounds.

Referring to the organic compounds profile, their profile is presented in Fig. 1C,D, which shows the extracted chromatograms (254 nm) of the untreated and CAPP-treated wine samples. The general profile of the organic compounds remains the same for all analyzed samples. Numerous peaks are recorded, which is normal for plant product extracts. The richest analytical matrix is typical for red wine samples, which means that in its solution there is the highest concentration of compounds that have absorption at 254 nm wavelengths. It was also observed that the peak height was almost the same for the untreated and CAPP-treated wine samples. These results suggest that the general composition of organics that can be determined by HPLC-DAD has not changed after CAPP treatment, maintaining the nutritional properties of wine.

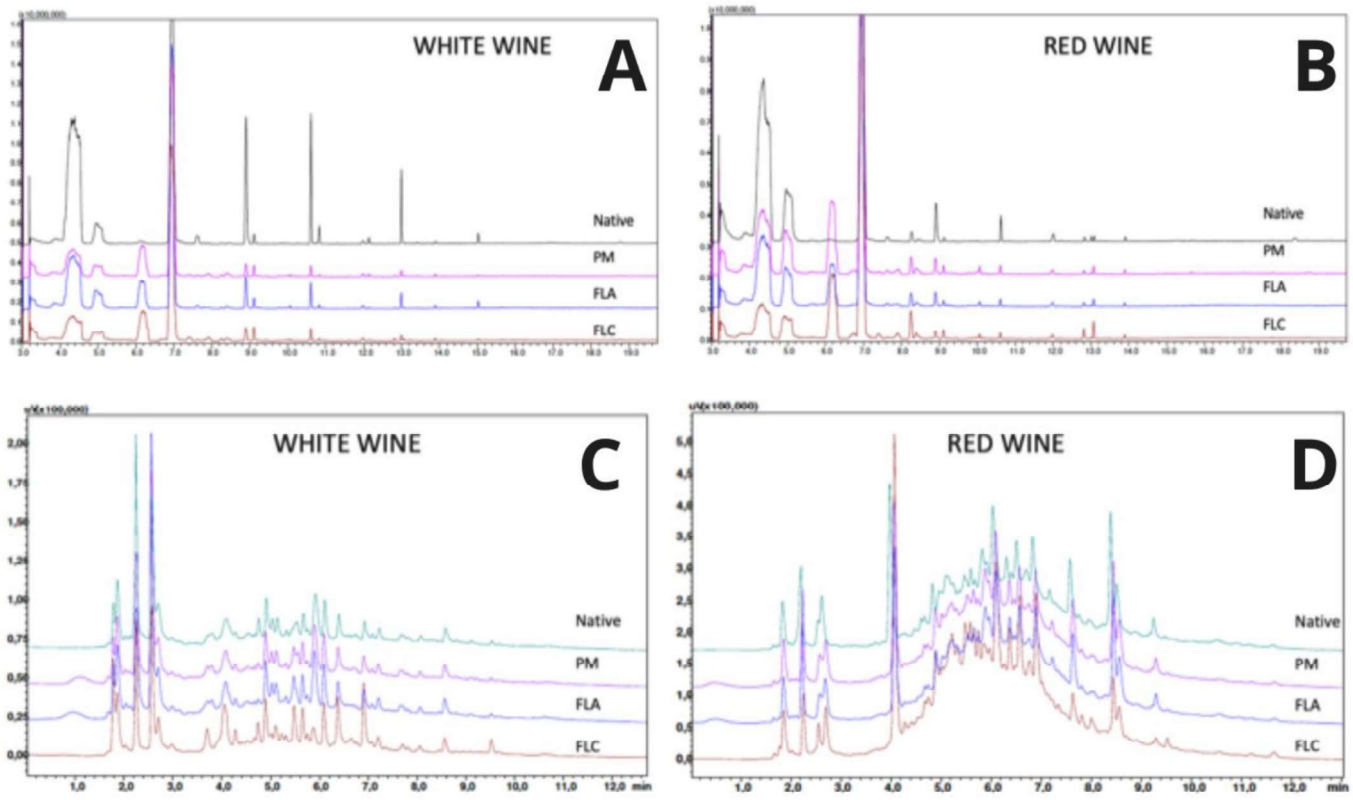


Fig. 1. Total ion current chromatograms from HS-GC–MS analyses of untreated and treated with FLC-dc-APGD, FLA-dc-APGD, and FLE-pm-rf-APGD white (A) and red wine samples (B) in addition to chromatograms (254 nm) extracted from HPLC-DAD analyses of untreated and treated with FLC-dc-APGD, FLA-dc-APGD, and FLE-pm-rf-APGD white (C) and red wine samples (D). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

3.5. Evaluation of cytotoxic properties

3.5.1. In vitro assays of biological activities solutions

It is well studied that red wine exhibits cancer protective properties (He et al., 2008). This finding encouraged us to evaluate the activity of CAPP-treated wines against cancer cell lines. With this in mind, in the first step of biological studies, we have investigated the proliferation activity of untreated and CAPP-treated red and white wine solutions. Although cell culture models have well-known limitations, such as the absence of metabolic processes, systemic interactions, and physiological complexity, they remain an essential and irreplaceable tool in the early stages of research for evaluating direct cellular effects and generating initial mechanistic insights. Based on previously published data (Barron et al., 2014), we used wine concentrations of 0.02, 0.20, 0.50, 2.00, and 5.00 % in our experiments, with measurements performed after 24 and 72 h; although we acknowledge the limitations of in vitro models and the prolonged exposure times applied, such experimental designs are commonly used to assess both acute and longer-term cytotoxic effects in cell-based studies.

As is displayed in Fig. 2A white wine solutions did not influence non-tumour FHs74 Int or tumour Caco-2 cell proliferation after 24 h. The results obtained were at the level of control groups. Moreover, for the non-tumour cell line only the highest concentration (5.00 %) exhibits antiproliferation activity for the 72 h of observation for the investigated groups treated with FLA-dc-APGD and FLE-pm-rf-APGD. The results were statistically significant, showing a reduction in proliferation activity (absorbance measured at 590 nm) from 0.9210 for the control group to 0.7025 and 0.7134 values for the investigated FLA-dc-APGD and pm-rf-APGD groups, respectively. Generally, inhibition of tumour cell line proliferation (Caco-2) was observed after 72 h, when the concentration of the white wine solutions was above 0.02 %. White wine solutions treated with FLA-dc-APGD or FLE-pm-rf-APGD demonstrated their antiproliferative activity for Caco-2 tumour cell lines at a concentration of 0.20 %, while untreated and FLC-dc-APGD-treated wine samples changed tumour cell proliferation activity at higher concentrations (above 0.50 %).

Red wine solutions significantly reduced Caco-2 tumour cell proliferation after 72 h (lowercase letter ‘a’) at all concentrations studied using the investigated groups, including untreated (NT), FLC-dc-APGD, FLA-dc-APGD and FLE-pm-rf-APGD treated samples (Fig. 2B). Moreover, for a given concentration, there were no differences in proliferation activity between the CAPP-based systems used. The results obtained for all types of CAPP were very similar to the untreated red wine samples (NT) at each concentration tested (Fig. 2B). It is noteworthy that the proliferation activity of non-tumour FHs74 Int cells did not change for 24 h and 72 h with only one exception, i.e., cells treated with 5.00 % untreated wine solution.

As we have found within the study presented, red and white wines exhibit different phenolic content and antioxidant activity, depending mainly on the grape cultivar and territory (Bocsan et al., 2022). Here, the biological activities of both types of wine solutions were examined. The inhibitory effect of cancer cell proliferation of wines presented in this paper was previously described in works by Barron et al. (2014) and Kampa et al. (2000). However, there have been limited published experiments in which the effect of white wine was demonstrated (Balea et al., 2020; Kamei et al., 1998). In these studies (Balea et al., 2020; Kamei et al., 1998) the researchers found that red wine fractions induced stronger growth inhibition for all investigated tumour cells compared to the white wine fractions. Similar effects were observed in our study, where only red wine solutions induced antiproliferative activity in tumour cells at all the concentrations investigated. Unfortunately, they did not investigate the antiproliferative activity of wines against non-tumour cells (Balea et al., 2020). A study by Matic et al. (2010) showed that wine components induced a weaker cytotoxic effect in unstimulated normal peripheral blood mononuclear cells than in cancer cell lines. In our experiments, we also confirmed that non-tumour cells were less sensitive to antiproliferative activity of red and white wines solutions. The results are in line with previously published report obtained for different human breast cancer cellular model and non-tumour cell (Hakimuddin et al., 2004). They showed that the red wine fractions showed maximum inhibition of breast cancer cell growth (MCF7) with relatively low inhibition towards non-tumour cells (HMEC and MCF-10 A).

Based on the results obtained in proliferation activity experiments, in the next step only two concentrations of wines solutions were chosen to investigate the cytotoxicity of wine samples towards non-tumour and tumour cell line models (0.50 and 5.00 %). Before analyzing the samples by flow cytometry, pictures of each well were taken to visualize the morphology change of tumour and non-tumour cells, incubated with red and white wine solutions treated with different plasma modes (see Fig. S1 in SI).

As is shown in Fig. 3 there is no cytotoxic activity in non-tumour and tumour cells in a short time period (24 h), confirming that short-lived RONS or temperature did not modulate apoptosis in non-tumour and tumour cells. Furthermore, white and red wine solutions exhibited cytotoxic activity to tumour cell line in a long-term culture (72 h). There is a statistically significant increase in apoptosis of tumour cells (lowercase letter ‘a’) treated with white and red wine solutions in all investigated groups compared to the control group after 72 h (Fig. 3A and 3B). The study gives us the impression that long-lived reactive species play the most important role in targeting specific tumour cell apoptosis. There was no cytotoxic activity in non-tumour cells, however, the highest concentration (5.00 %) of untreated red wine induced cell death after 72 h compared to the control group (Fig. 3B). There is also a statistically significant increase in non-tumour cell viability (indicated by lowercase letter ‘c’) in all plasma-treated red wine groups compared to the 5.00 % untreated red wine group after 72 h, indicating a protective effect of plasma treatment on the wine samples (Fig. 3B). Furthermore, we found a statistically significant difference (lowercase letter ‘b’) between the NT 5.0 % and NT 0.5 % groups for non-tumour cells after 72 h, highlighting the cytotoxic effect of the higher wine concentration (Fig. 3B).

It was widely postulated that wines induced cancer cell apoptosis, as confirmed by using different cellular models (Chen et al., 2019; Kraft et al., 2009; Matic et al., 2010; Miskovic Spoljaric et al., 2023; Muqbil et al., 2012; Yao et al., 2021). Furthermore, Park et al. (2007) showed that colon carcinoma cells (HT29 cell line) were killed by resveratrol by the involvement of the endoplasmic reticulum stress pathway. The other group showed using the same HT-29 cellular model that trans-resveratrol induced an early increase in mitochondrial ROS production upstream of caspase activation (Juan et al., 2008). Furthermore, certain red wine flavonoids were found to show selective cytotoxicity towards breast cancer cells, while being marginally cytotoxic to normal cells (Hakimuddin et al., 2004). Very interesting results were published by Barron et al. (2014), who showed that red wine induced inhibition of lung cancer cell survival and was not dependent on the content of resveratrol or ethanol in the wine.

In physiological conditions, wine polyphenols are extensively metabolized, so their metabolites, not the original compounds, might interact with cells, which highlight the need for further *in vivo* studies or *in vitro* models using relevant metabolites. Additionally, we acknowledge limitations such as the use of a limited number of cell lines, lack of molecular pathway analysis, and absence of bioavailability data, which could help define directions for future research.

3.6. Identification of RONS involved in the change of wine properties within the CAPP process

The effects of the measurement of the emission spectrum of all 3 examined CAPPs during treatment of red and white wine are presented in Fig. S2 (see SI). For better readability, the descriptions of the particular species on the graph were simplified. The $NO\gamma(A^2\Sigma^+\text{-}X^2\Pi)$

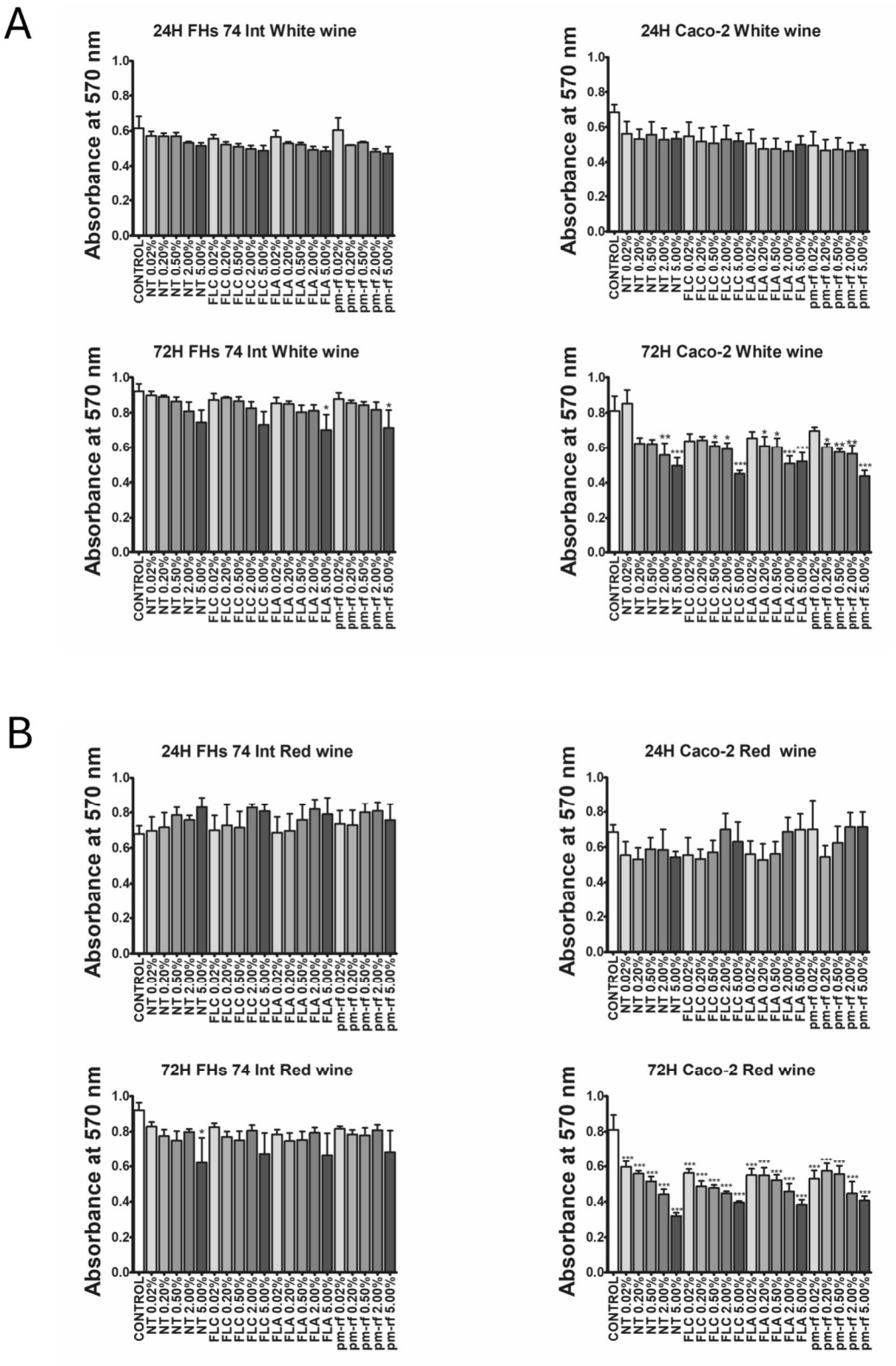


Fig. 2. Verification of non-tumour cell line (FHs74Int) and tumour cell line (Caco-2) proliferation activity after treatment with white (A) and red (B) wines solutions for 24 h and 72 h. Absorbances at the 570 nm wavelength were measured for both cell lines incubated with different concentrations (0.02, 0.20, 0.50,2.00, 5.00 %) of white and red wines solutions treated wither with three different CAPPs, including FLC-dc-APGD, FLA-dc-APGD, and FLE-pm-rf-APGD or untreated samples (NT). As a control, the cells incubated with culture medium without serum was used (CONTROL). The data are given as the mean ± SEM values for three independent experiments performed in duplicate. Statistical comparisons between groups were performed using one-way ANOVA followed by Tukey's post hoc test, with the significance level set at 1 % ($p < 0.01$) and different lowercase letters indicate that there is a statistical difference between the groups (lowercase letter 'a' – versus CONTROL, lowercase letter 'b'- versus NT 0.02 %, lowercase letters 'c'- versus NT 0.20 %, lowercase letters 'd'- versus NT 5.00 %,). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

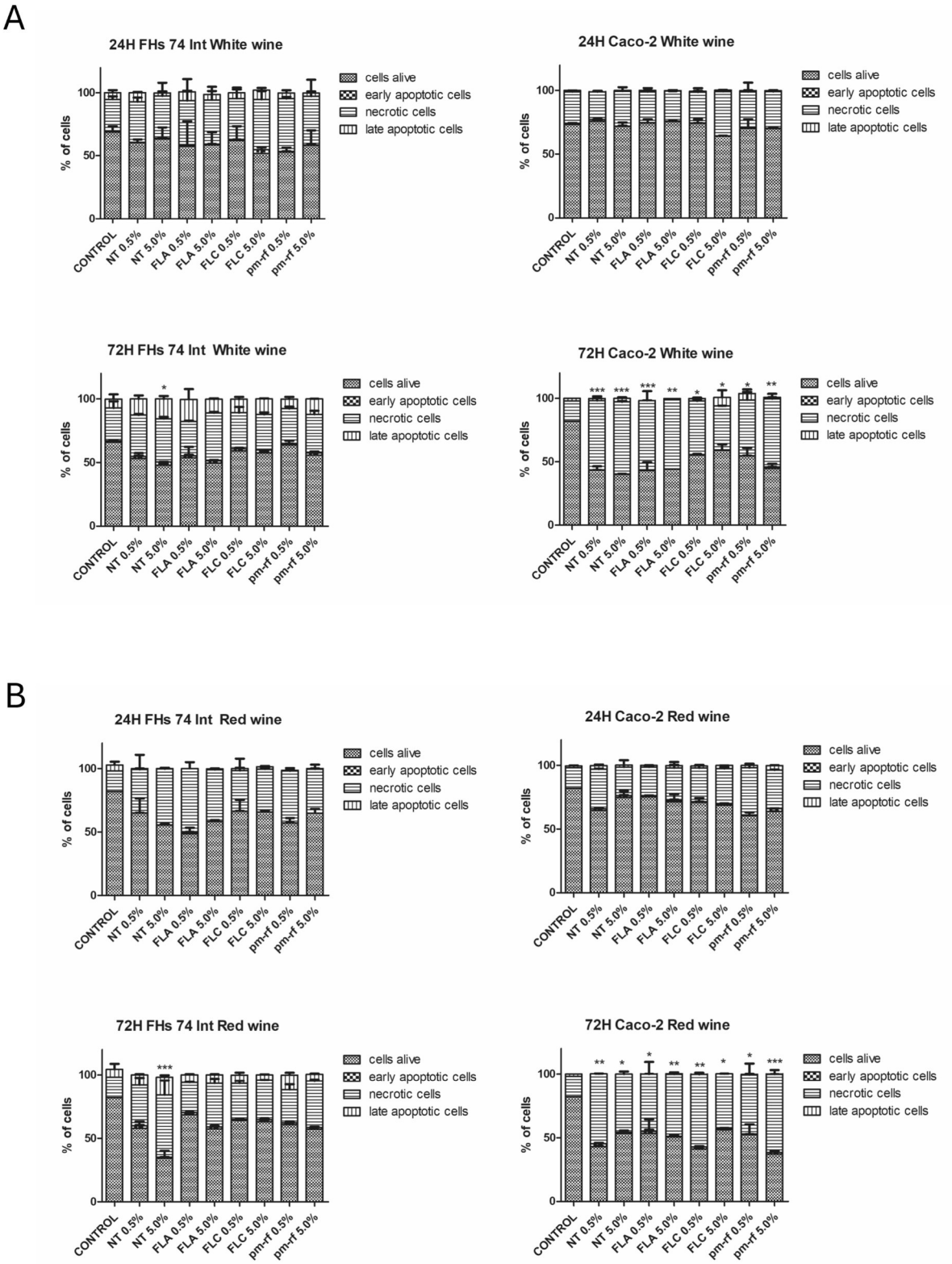


Fig. 3. The percentage of apoptotic cells. The human non-tumour (FHs 74 Int) and human tumour cell line (Caco-2) after treatment with white (A) and red (B) wines solutions. The incubation was performed for 24 h and 72 h. Both cell lines were incubated with different concentrations (0.02, 0.20, 0.50,2.00, 5.00 %) of white and red wines solutions treated with three different CAPP, including FLC-dc-APGD, FLA-dc-APGD, and FLE-pm-rf-APGD) or untreated samples (NT). As a control the cells incubated with culture medium without serum was used (CONTROL). Percentages of alive cells, early apoptotic cells, late apoptotic cells and necrotic cells were calculated as means ± SEM for three independent experiments, each performed in duplicate. Statistical comparisons between groups were performed using one-way ANOVA followed by Tukey's post hoc test, with the significance level set at 1 % ($p < 0.01$) and different lowercase letters indicate that there is a statistically significant differences between the compared groups (lowercase letter 'a' – versus CONTROL, lowercase letter 'b'- versus NT 0.5 %, lowercase letter 'c'- versus NT 5.0 %). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

emission bands in the region between 200 and 270 nm are observed. Especially noticeable are the (2–0) at 204.7 and 205.2 nm (1–0) at 214.9 and 215.5 nm, (2–2) at 221.6 and 222.2 nm, (3–4) at 228.4 and 228.9 nm, (2–3) at 230.9 and 231.6 nm, (0–1) at 236.3 and 237.0 nm, and (0–2) at 247.1 and 247.8 nm bands, which sufficiently prove the existence of the NO species in the plasma zone. Similarly, numerous $N_2(C^3\Pi_u\text{-}B^3\Pi_g)$ bands were excited mainly in the 290–440 nm spectra range. Additionally, two bands of $OH(A^2\Sigma^+\text{-}X^2\Pi)$ at 282.9 nm (1–0) and 308.9 nm (0–0) and two bands of $N_2^+(B^2\Sigma_u^+\text{-}X^2\Sigma_g^+)$ at 391.4 nm (0–0) and 427.8 nm (1–0), can be observed. The following lines of O I at 777.2 nm, 777.4 nm and 840.6 nm and Hα at 656.2 nm and Hβ at 486.1 nm were noted. In addition to RONS, the atomic lines of Mg I at 285.2 nm, Na I at 589.0 and 589.6 nm, K I at 766.4 and 769.8 nm were also identified as a result of transport process of inorganic species from liquid (wine) to the APGD–gas zone. The intensities of particular bands vary depending on the type of CAPP source used and their effect on the changes in the physicochemical, nutritional, and cytotoxic properties of CAPP-treated wine.

4. Conclusions

CAPPs-based technologies are recognized as an alternative preservation method increasingly utilized in the food production technology. In presented work it was found that applied three types of APGD sources, classified as FLC-dc-APGD, FLA-dc-APGD, and FLE-pm-rf-APGD exhibit different effects on the physicochemical, nutritional, and cytotoxic properties of wine samples subjected to plasma treatment. All of the studied CAPPs lead to an slightly increase in the concentrations of total phenolic compounds and phenolic acids in red wine (Table 4) ranging from 0.23 % for the sample treated with FLA-dc-APGD up to 8.68 % for the sample treated with FLE-pm-rf-APGD due to the RONS action, putatively leading to the release of polyphenols to CAPP-treated wine solution. Additionally, we found out that proportion of metals in the physicochemical fraction in red and white wine samples changed after CAPP treatment. Our results show that both untreated and CAPP-treated wines samples exert similar cytotoxic effects on Caco-2 cells, indicating that APGD treatment preserves this biological activity without amplifying or diminishing it. For this reason, before implementation of CAPP-treated beverages to the large scale industry, there is a strong need to verify their biological activity to ensure that they are safe to consume.

Author's contribution

T.K., A.D., and P.J. adjusted the CAPP-based reaction-discharge systems for red and white wine treatment. T.K. and A.D. used continuous-flow CAPP-based systems for functional wine production. T. K. performed studies related to the physicochemical and nutritional properties of CAPP-treated wine solutions. P.C. took part in the colour determination. P.P. participated in the estimation of selected nutritional properties of studied wine solutions. M.C. performed the chromatographic analyses and analyzed the obtained results. A.B·P. and A. K. carried out biological studies and analyzed collected results. T.K. conducted OES studies and analyzed results. T.K., P.P., A.D., and P.J. were responsible for the comprehensive data analyses. A.D. and P.J. supervised the work of T.K. P.P. and A.D. were responsible for the project administration. T.K. with the aid of A.D., P.J., M.C, A.B.P, and P.P. prepared the article's first draft and the responses to Reviewers' comments. A.D. and P.J. corrected the manuscript. P.C. was responsible for graphical abstract visualization. All Authors participated in the scientific discussion and agreed to the final version of the manuscript.

CRediT authorship contribution statement

Tymoteusz Klis: Writing – review & editing, Visualization, Investigation, Formal analysis, Writing – original draft. **Pawel Pohl:** Writing – original draft, Funding acquisition, Formal analysis, Data curation. **Anna Dzimitrowicz:** Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Funding acquisition. **Aleksandra Bielawska-Pohl:** Writing – original draft, Investigation, Formal analysis, Data curation. **Magda Caban:** Writing – original draft, Visualization, Investigation, Formal analysis, Data curation. **Piotr Cyganowski:** Writing – review & editing, Visualization, Formal analysis, Data curation. **Aleksandra Klimczak:** Writing – review & editing, Validation. **Piotr Jamroz:** Writing – review & editing, Supervision, Methodology, Conceptualization, Writing – original draft.

Declaration of generative AI and AI-assisted technologies in the writing process

During this manuscript preparation, we have applied a Grammarly tool in order to grammatically check the text spelling.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This research was funded in part by National Science Centre (NCN, Poland) [UMO-2022/45/B/ST8/02410]. For the purpose of Open Access, the author has applied a CC-BY public copyright license to any Author Accepted Manuscript (AAM) version arising from this submission. Authors would like to thank MSc. Anna Kwiecińska for technical support. Graphical abstract was created with Biorender software (Biorender.com) under the license to Wroclaw University of Science and Technology.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.foodres.2025.117262.

Data availability

Data will be made available on request.

References

Bakharev, V. V., Feoktistov, P. A., Malyshkin, S. S., Paydulova, S. A., Bykov, D. E., & Pavlova, L. V. (2021). *Aroma profile of Muscat wine from citron Magaracha grapes grown in the Samara region. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 640, 022019*.

Balea, S. S., Parvu, A. E., Parvu, M., Vlase, L., Dehelean, C. A., & Pop, T. I. (2020). Antioxidant, anti-inflammatory and antiproliferative effects of the *Vitis vinifera* L. var. Feteasca Neagra and Pinot Noir pomace extracts. *Frontiers in Pharmacology, 11*, Article 990.

Barron, C. C., Moore, J., Tsakiridis, T., Pickering, G., & Tsiani, E. (2014). Inhibition of human lung cancer cell proliferation and survival by wine. *Cancer Cell International, 14*, 6..

Belitz, H. D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2008). *Food chemistry*. Springer Science & Business Media.

Bocsan, I. C., Magureanu, D. C., Pop, R. M., Levai, A. M., Macovei, S. O., Patrasca, I. M., … Buzoianu, A. D. (2022). Antioxidant and anti-inflammatory actions of polyphenols from red and white grape pomace in ischemic heart diseases. *Biomedicines, 10*, Article 2337.

Chen, S., Yi, Y., Xia, T., Hong, Z., Zhang, Y., Shi, G., & Zhong, S. (2019). The influences of red wine in phenotypes of human cancer cells. *Gene, 702*, 194.

De Whalley, H. C. S. (2013). *ICUMSA methods of sugar analysis: Official and tentative methods recommended by the International Commission for Uniform Methods of sugar analysis (ICUMSA)*. Elsevier.

Ding, T., Cullen, P. J., & Yan, W. (Eds.). (2022). *Applications of cold plasma in food safety*. Springer.

Dzimitrowicz, A., Bielawska-Pohl, A., DiCenzo, G. C., Jamroz, P., Macioszczyk, J., Klimczak, A., & Pohl, P. (2018). Pulse-modulated radio-frequency alternating-current-driven atmospheric-pressure glow discharge for continuous-flow synthesis of

silver nanoparticles and evaluation of their cytotoxicity toward human melanoma cells. *Nanomaterials, 8*, 398.
Dzimitrowicz, A., Bielawska-Pohl, A., Pohl, P., Cyganowski, P., Motyka-Pomagruk, A., Klis, T., Policht, M., Klimczak, A., & Jamroz, P. (2020). Comprehensive studies on the properties of apple juice treated by non-thermal atmospheric plasma in a flow-through system. *Scientific Reports, 10*, 21166.
Dzimitrowicz, A., Jamroz, P., Caban, M., Motyka-Pomagruk, A., Bielawska-Pohl, A., Sledz, W., & Pohl, P. (2025). Physicochemical, nutritional, microbiological, and cytotoxic properties of freshly-squeezed raspberry fruit juice treated by cold atmospheric pressure plasma, operated in a flowing mode. *Food Control, 176*, Article 111373.
Dzimitrowicz, A., Jamroz, P., Cyganowski, P., Bielawska-Pohl, A., Klimczak, A., & Pohl, P. (2021). Application of cold atmospheric pressure plasmas for high-throughput production of safe-to-consume beetroot juice with improved nutritional quality. *Food Chemistry, 336*, Article 127635.
Dzimitrowicz, A., Pohl, P., Caban, M., Jamroz, P., Cyganowski, P., Bykowski, M., Klimczak, A., & Bielawska-Pohl, A. (2022). How does direct current atmospheric pressure glow discharge application influence on physicochemical, nutritional, microbiological, and cytotoxic properties of orange juice? *Food Chemistry, 377*, Article 131903.
Gawlik-Dziki, U., Dziki, D., Baraniak, B., & Lin, R. (2009). The effect of simulated digestion in vitro on bioactivity of wheat bread with Tartary buckwheat flavones addition. *LWT- Food Science and Technology, 42*, 137.
Hakimuddin, F., Paliyath, G., & Meckling, K. (2004). Selective cytotoxicity of a red grape wine flavonoid fraction against MCF-7 cells. *Breast Cancer Research and Treatment, 85*, 65.
He, S., Sun, C., & Pan, Y. (2008). Red wine polyphenols for cancer prevention. *International Journal of Molecular Sciences, 9*, 842.
Hossain, M. A., Shah, M. D., Gnanaraj, C., & Iqbal, M. (2011). In vitro total phenolics, flavonoids contents and antioxidant activity of essential oil, various organic extracts from the leaves of tropical medicinal plant Tetrastigma from Sabah. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine, 4*, 717.
Juan, M. E., Wenzel, U., Daniel, H., & Planas, J. M. (2008). Resveratrol induces apoptosis through ROS-dependent mitochondria pathway in HT-29 human colorectal carcinoma cells. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56*, 4813.
Kamei, H., Hashimoto, Y., Koide, T., Kojima, T., & Hasegawa, M. (1998). Anti-tumor effect of methanol extracts from red and white wines. *Cancer Biotherapy & Radiopharmaceuticals, 13*, 447.
Kampa, M., Hatzoglou, A., Notas, G., Damianaki, A., Bakogeorgou, E., Gemetzi, C., … Castanas, E. (2000). Wine antioxidant polyphenols inhibit the proliferation of human prostate cancer cell lines. *Nutrition and Cancer, 37*, 223.
Kim, M. J., Kim, Y. J., Park, H. J., Chung, J. H., Leem, K. H., & Kim, H. K. (2006). Apoptotic effect of red wine polyphenols on human colon cancer SNU-C4 cells. *Food and Chemical Toxicology, 44*, 898.
Kovacevic, D. B., Putnik, P., Dragovic-Uzelac, V., Pedisic, S., Jambrak, A. R., & Herceg, Z. (2016). Effects of cold atmospheric gas phase plasma on anthocyanins and color in pomegranate juice. *Food Chemistry, 190*, 317.
Kraft, T. E., Parisotto, D., Schempp, C., & Efferth, T. (2009). Fighting cancer with red wine? Molecular mechanisms of resveratrol. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 49*, 782.
Lukic, K., Vukusic, T., Tomasevic, M., Curko, N., Gracin, L., & Ganic, K. K. (2019). The impact of high voltage electrical discharge plasma on the chromatic characteristics and phenolic composition of red and white wines. *Innovative Food Science & Emerging Technologies, 53*, 70.
Matic, I., Zizak, Z., Simonovic, M., Simonovic, B., Godevac, D., Savikin, K., & Juranic, Z. (2010). Cytotoxic effect of wine polyphenolic extracts and resveratrol against human carcinoma cells and normal peripheral blood mononuclear cells. *Journal of Medicinal Food, 13*, 851.
Mesias, F. J., Martin, A., & Hernandez, A. (2021). Consumers' growing appetite for natural foods: Perceptions towards the use of natural preservatives in fresh fruit. *Food Research International, 150*, Article 110749.
Miskovic Spoljaric, K., Selo, G., Peeut, E., Martinovic, J., Planinic, M., Tisma, M., & Bucić-Kojic, A. (2023). Antioxidant and antiproliferative potentials of phenolic-rich extracts from biotransformed grape pomace in colorectal cancer. *BMC Complementary Medicine and Therapies, 23*, 29.
Motoki, K., Saito, T., & Onuma, T. (2021). Eye-tracking research on sensory and consumer science: A review, pitfalls and future directions. *Food Research International, 145*, Article 110389.
Muqbil, I., Beck, W. J., & F., Bao, B., H Sarkar, F., M Mohammad, R., M Hadi, S. & S. Azmi, A.. (2012). Old wine in a new bottle: The Warburg effect and anticancer mechanisms of resveratrol. *Current Pharmaceutical Design, 18*, 1645.
Niedzwiedz, I., Plotka-Wasylka, J., Kapusta, I., Simeonov, V., Stoj, A., Wasko, A., Pawlat, J., & Polak-Berecka, M. (2022). The impact of cold plasma on the phenolic composition and biogenic amine content of red wine. *Food Chemistry, 381*, Article 132257.
Niedzwiedz, I., Simeonov, V., Wasko, A., & Polak-Berecka, M. (2022). Comparison of the effect of cold plasma with conventional preservation methods on red wine quality using chemometric analysis. *Molecules, 27*, 7048.
Oleari, C. (2015). *Standard colorimetry: Definitions, algorithms and software*. John Wiley & Sons.
Park, J. W., Woo, K. J., Lee, J. T., Lim, J. H., Lee, T. J., Kim, S. H., & Kwon, T. K. (2007). Resveratrol induces pro-apoptotic endoplasmic reticulum stress in human colon cancer cells. *Oncology Reports, 18*, 1269.
Pohl, P. (2007). What do metals tell us about wine? *TrAC Trends in Analytical Chemistry, 26*, 941.
Pohl, P., Dzimitrowicz, A., Cyganowski, P., & Jamroz, P. (2022). Do we need cold plasma treated fruit and vegetable juices? A case study of positive and negative changes occurred in these daily beverages. *Food Chemistry, 375*, Article 131831.
Pohl, P., Szymczycha-Madeja, A., & Welna, M. (2016). Differentiation of roasted and soluble coffees through physical fractionation of selected essential and nonessential metals in their brews and exploratory data analysis. *Talanta, 160*, 686.
Rodriguez, O., Rodrigues, S., & Fernandes, F. A. (2022). Effect of glow discharge plasma technology on the phenolic content and antioxidant capacity of four tropical juices with different phenolic composition. *Journal of Food Processing and Preservation, 46*, e16110.
Roman, S., Sanchez-Siles, L. M., & Siegrist, M. (2017). The importance of food naturalness for consumers: Results of a systematic review. *Trends in Food Science and Technology, 67*, 44.
Saberi, S., Cliff, M. A., & Van Vuuren, H. J. J. (2012). Impact of mixed S. Cerevisiae strains on the production of volatiles and estimated sensory profiles of chardonnay wines. *Food Research International, 48*, 725.
Sainz-Garcia, E., Lopez-Alfaro, I., Mugica-Vidal, R., Lopez, R., Escribano-Viana, R., Portu, J., Alba-Elias, F., & Gonzalez-Arenzana, L. (2019). Effect of the atmospheric pressure cold plasma treatment on Tempranillo red wine quality in batch and flow systems. *Beverages, 5*, 50.
Shirai, N., Uchida, S., & Tochikubo, F. (2014). Synthesis of metal nanoparticles by dual plasma electrolysis using atmospheric dc glow discharge in contact with liquid. *Japanese Journal of Applied Physics, 53*, Article 046202.
Starek, A., Pawłat, J., Chudzik, B., Kwiatkowski, M., Terebun, P., Sagan, A., & Andrejko, D. (2019). Evaluation of selected microbial and physicochemical parameters of fresh tomato juice after cold atmospheric pressure plasma treatment during refrigerated storage. *Scientific Reports, 9*, 8407.
Taylor, A. J. (1998). Physical chemistry of flavour. *International Journal of Food Science and Technology, 33*, 53.
Ucar, Y., Ceylan, Z., Durmus, M., Tomar, O., & Cetinkaya, T. (2021). Application of cold plasma technology in the food industry and its combination with other emerging technologies. *Trends in Food Science & Technology, 114*, 355.
Umair, M., Jabbar, S., Senan, A. M., Sultana, T., Nasiru, M. M., Shah, A. A., & Jianhao, Z. (2019). Influence of combined effect of ultra-sonication and high-voltage cold plasma treatment on quality parameters of carrot juice. *Foods, 8*, 593.
Yao, S., Gao, M., Wang, Z., Wang, W., Zhan, L., & Wei, B. (2021). Upregulation of microRNA-34a sensitizes ovarian cancer cells to resveratrol by targeting Bcl-2. *Yonsei Medical Journal, 62*, 691.

Załącznik

Oświadczenia współautorów oraz publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej

Dr hab. inż. Piotr Jamróz, prof. uczelni

Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

Wrocław, 10.06.2026

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracach:

1. Tymoteusz Kliś, Paweł Pohl, Anna Dzimitrowicz, Piotr 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. 2024, vol. 39, nr 12, s. s. 2982-2991.

Mój udział polegał na: konceptualizacja, stworzenie manuskryptu, przegląd i edycja, wizualizacja, walidacja, nadzór, metodologia, administracja projektem, analiza formalna.

2. Tymoteusz Kliś, Piotr Jamróz, Jan Kratzer, Krzysztof Gręda, Paweł Pohl., The determination of germanium by hydride generation-atmospheric pressure glow discharge optical emission spectrometry (HG-APGD OES). Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy. 2025, vol. 234, art. 107323, s. 1-8.

Mój udział polegał na: analiza formalna, przegląd i edycja, metodologia.

3. Tymoteusz Kliś, Paweł Pohl, Anna Dzimitrowicz, Aleksandra Bielawska-Pohl, Magda Caban, Piotr Cyganowski, Aleksandra Klimczak, Piotr Jamróz, Effect of cold atmospheric pressure plasmas on physicochemical, nutritional, and cytotoxic properties of red and white wines - comprehensive studies. Food Research International. 2025, vol. 221, pt. 2, art. 117262, s. 1-13

Mój udział polegał na: konceptualizacja, przegląd i edycja, metodologia, nadzór, analiza formalna.

4. Tymoteusz Kliś, Krzysztof Gręda, Jan Čech, Piotr Jamróz, Tomáš Medek, Michal Pazderka, Pavel Dvořák, Paweł Pohl, Ultra-trace mercury determination in drinking water by APGD OES with cold vapor generation and gold trap enrichment, Talanta (under review)

Mój udział polegał na: analiza formalna, przegląd i edycja, metodologia.



Politechnika Wrocławska

Wydział Chemiczny

Wrocław, 25.05.2026

dr hab. inż. Anna Dzimitrowicz, prof. uczelni
Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

1. Tymoteusz Kliś, Paweł Pohl, **Anna Dzimitrowicz**, Piotr 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** 2024, vol. 39, nr 12, s. 2982-2991.

   Mój udział w niniejszym artykule polegał na wsparciu merytorycznym oraz na walidacji, recenzji i korekcie finalnej wersji manuskryptu.

2. Tymoteusz Kliś, Paweł Pohl, **Anna Dzimitrowicz**, Aleksandra Bielawska-Pohl, Magda Caban, Piotr Cyganowski, Aleksandra Klimczak, Piotr Jamróz, *Effect of cold atmospheric pressure plasmas on physicochemical, nutritional, and cytotoxic properties of red and white wines - comprehensive studies*. **Food Research International** 2025, vol. 221, art. 117262, s. 1-13.

   Mój udział w pracy dotyczył współuczestnictwa w: a) doborze i walidacji parametrów pracy układu wyładowczego oraz b) przygotowaniu i obróbce plazmowej próbek win. Brałam również udział w interpretacji i krytycznej analizie wyników. Byłam również zaangażowana w powstanie szkicu manuskryptu. Jako kierownik projektu Opus 23, sprawowałam nadzór nad wykonywaniem prac w projekcie.

[redacted]

dr hab. inż. Anna Dzimitrowicz, prof. uczelni

unite! University Network for Innovation, Technology and Engineering

CESAER
The strong and united voice of universities of science and technology in Europe

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wrocławska
Wydział Chemiczny

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl
www.wch.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434

Prof. dr hab. inż. Paweł Pohl

Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

Wrocław, 20.05.2026

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracach:

1. Tymoteusz Kliś, Paweł Pohl, Anna Dzimitrowicz, Piotr 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. 2024, vol. 39, nr 12, s. s. 2982-2991.

Mój udział polegał na recenzji i korekcie manuskryptu, oraz na pozyskaniu funduszy i działaniach administracyjnych związanych z projektem.

2. Tymoteusz Kliś, Piotr Jamróz, Jan Kratzer, Krzysztof Gręda, Paweł Pohl., The determination of germanium by hydride generation-atmospheric pressure glow discharge optical emission spectrometry (HG-APGD OES). Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy. 2025, vol. 234, art. 107323, s. 1-8.

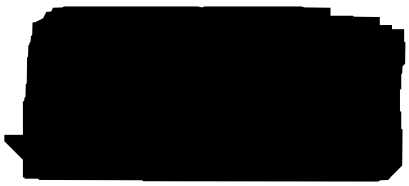
Mój udział polegał na korekcie i recenzji manuskryptu, analizie wyników oraz na kierowaniu projektem i pozyskaniu wymaganych funduszy.

3. Tymoteusz Kliś, Krzysztof Gręda, Jan Čech, Piotr Jamróz, Tomáš Medek, Michal Pazderka, Pavel Dvořák, Paweł Pohl, Ultra-trace mercury determination in drinking water by APGD OES with cold vapor generation and gold trap enrichment, praca w recenzji

Mój udział polegał na korekcie i recenzji manuskryptu, analizie wyników oraz na kierowaniu projektem badawczym i pozyskaniu wymaganych funduszy.

4. Tymoteusz Kliś, Paweł Pohl, Anna Dzimitrowicz, Aleksandra Bielawska-Pohl, Magda Caban, Piotr Cyganowski, Aleksandra Klimczak, Piotr Jamróz., Effect of cold atmospheric pressure plasmas on physicochemical, nutritional, and cytotoxic properties of red and white wines - comprehensive studies. Food Research International. 2025, vol. 221, pt. 2, art. 117262, s. 1-13

Mój udział polegał na oznaczeniu składu pierwiastkowego analizowanych próbek, analizie i interpretacji wyników, oraz współtworzeniu draftu manuskryptu.



Dr hab. inż. Krzysztof Gręda

Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

Wrocław, 20.05.2026

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracach:

1. Tymoteusz Kliś, Piotr Jamróz, Jan Kratzer, Krzysztof Gręda, Paweł Pohl., The determination of germanium by hydride generation-atmospheric pressure glow discharge optical emission spectrometry (HG-APGD OES). Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy. 2025, vol. 234, art. 107323, s. 1-8.

Byłem pomysłodawcą koncepcji pracy. Mój udział polegał ponadto na korekcie i recenzji manuskryptu oraz wsparciu merytorycznym i dostarczeniu potrzebnych części.

2. Tymoteusz Kliś, Krzysztof Gręda, Jan Čech, Piotr Jamróz, Tomáš Medek, Michal Pazderka, Pavel Dvořák, Paweł Pohl, Ultra-trace mercury determination in drinking water by APGD OES with cold vapor generation and gold trap enrichment, Praca w recenzji

Byłem pomysłodawcą koncepcji pracy. Mój udział polegał ponadto na korekcie i recenzji manuskryptu, wsparciu merytorycznym oraz pomocy przy konstrukcji i optymalizacji układu GT (współudział w wykonywaniu pomiarów).

[redacted]

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ
I METALURGII CHEMICZNEJ
(K14W03D10)
50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27
tel. 71 320 25 34
NIP 8960005851

Dr hab. inż. Piotr Cyganowski, prof. uczelni

Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

Wrocław, 20.05.2026

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Tymoteusz Kliś, Paweł Pohl, Anna Dzimitrowicz, Aleksandra Bielawska-Pohl, Magda Caban, Piotr Cyganowski, Aleksandra Klimczak, Piotr Jamróz., Effect of cold atmospheric pressure plasmas on physicochemical, nutritional, and cytotoxic properties of red and white wines - comprehensive studies. Food Research International. 2025, vol. 221, pt. 2, art. 117262, s. 1-13

Mój udział polegał na przeprowadzeniu analizy zmiany koloru próbek oraz zawartości cukrów (metody CIELab oraz Brix), ponadto przygotowałem abstrakt graficzny manuskryptu i byłem zaangażowany w dyskusję merytoryczną dot. wyników analiz.

[redacted]

dr inż. Aleksandra Bielawska-Pohl

Wrocław, 20.05.2026

Samodzielne Laboratorium Biologii Komórek Macierzystych i Nowotworowych

Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej im. Ludwika Hirszfelda Polskiej Akademii Nauk

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Tymoteusz Kliś, Paweł Pohl, Anna Dzimitrowicz, Aleksandra Bielawska-Pohl, Magda Caban, Piotr Cyganowski, Aleksandra Klimczak, Piotr Jamróz., Effect of cold atmospheric pressure plasmas on physicochemical, nutritional, and cytotoxic properties of red and white wines - comprehensive studies. Food Research International. 2025, vol. 221, pt. 2, art. 117262, s. 1-13

Mój udział polegał na przeprowadzeniu, opisaniu i analizie wyników badań biologicznych na liniach komórkowych Caco-2 oraz FHs 74 Int. Ponadto byłam zaangażowana w powstawanie wstępnej wersji manuskryptu.



Prague, 20.05.2026

STATEMENT

In the paper:

Tymoteusz Kliś, Piotr Jamróz, Jan Kratzer, Krzysztof Gręda, Paweł Pohl., The determination of germanium by hydride generation-atmospheric pressure glow discharge optical emission spectrometry (HG-APGD OES). Spectrochimica Acta Part B, Atomic Spectroscopy 234 (2025) art. 107323, p. 1-8.

I was involved in the consultation of results, validation of the analytical method, funding acquisition, review and edition of the final version of the manuscript.

[redacted]

RNDr. Jan Kratzer, Ph.D.

Institute of Analytical Chemistry
Czech Academy of Sciences
Department of Trace Element Analysis
detached workplace in Prague

Vídeňská 1083
142 20 Prague 4
Czech Republic
E-mail: kratzer@iach.cz
Phone: +420 241062487
http://tea.iach.cz

INSTYTUT IMMUNOLOGII I TERAPII DOŚWIADCZALNEJ
IM. LUDWIKA HIRSZFELDA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK
Centrum Doskonałości : IMMUNE
Rudolfa Weigla 12, 53-114 Wrocław, POLSKA
Telefon: (+48-71) 337 11 72, (+48-71) 370 99 30 Fax: (+48-71) 337 21 71
www.iitd.pan.wroc.pl

Wrocław, 29 maja 2026 r.

Prof. dr hab. Aleksandra Klimczak
Kierownik Samodzielnego Laboratorium
Biologii Komórek Macierzystych i Nowotworowych
Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN
we Wrocławiu
aleksandra.klimczak@hirszfeld.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:
Tymoteusz Kliś, Paweł Pohl, Anna Dzimitrowicz, Aleksandra Bielawska-Pohl, Magda Caban, Piotr Cyganowski, Aleksandra Klimczak, Piotr Jamróz., Effect of cold atmospheric pressure plasmas on physicochemical, nutritional, and cytotoxic properties of red and white wines - comprehensive studies. Food Research International. 2025, vol. 221, pt. 2, art. 117262, s. 1-13

mój udział polegał na projektowaniu i analizie wyników badań biologicznych na liniach komórkowych Caco-2 oraz FHs 74 Int – CCL-241.

Aleksandra Maria Klimczak
Elektronicznie podpisany przez Aleksandra Maria Klimczak
Data: 2026.05.29 10:32:25 +02'00'

Assoc.Prof. Mgr. Jan Čech, Ph.D.

Masaryk University

Department of Plasma Physics and Technology

Brno, Czech Republic

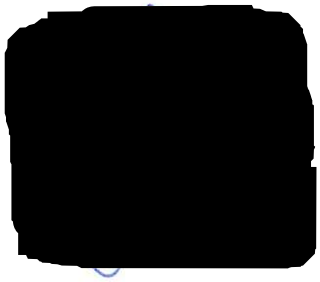
Brno, 25.05.2026

STATEMENT

In the paper:

Tymoteusz Kliś, Krzysztof Gręda, Jan Čech, Piotr Jamróz, Tomáš Medek, Michal Pazderka, Pavel Dvořák, Paweł Pohl, Ultra-trace mercury determination in drinking water by APGD OES with cold vapor generation and gold trap enrichment, article under review

I was involved in the spectral and electrical characterization of the discharge (validation of measurement methods, conducting measurements, data analysis, and revision of the manuscript).



Dr hab. Magda Caban, prof. UG

Katedra Analizy Środowiska, Pracownia Analityki i Monitoringu Środowiska

Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański

Wrocław, 20.05.2026

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Tymoteusz Kliś, Paweł Pohl, Anna Dzimitrowicz, Aleksandra Bielawska-Pohl, Magda Caban, Piotr Cyganowski, Aleksandra Klimczak, Piotr Jamróz., Effect of cold atmospheric pressure plasmas on physicochemical, nutritional, and cytotoxic properties of red and white wines - comprehensive studies. Food Research International. 2025, vol. 221, pt. 2, art. 117262, s. 1-13

Mój udział polegał na przeprowadzeniu i opisaniu wyników analizy chromatograficznej badanych próbek. Byłam zaangażowana w dyskusję merytoryczną dot. wyników analiz oraz w powstanie wstępnej wersji manuskryptu.



Mgr. Tomáš Medek

Masaryk University

Department of Plasma Physics and Technology

Brno, Czech Republic

Wrocław, 20.05.2026

STATEMENT

In the paper:

Tymoteusz Kliś, Krzysztof Gręda, Jan Čech, Piotr Jamróz, Tomáš Medek, Michal Pazderka, Pavel Dvořák, Paweł Pohl, Ultra-trace mercury determination in drinking water by APGD OES with cold vapor generation and gold trap enrichment, article under review

I was involved in the consultation of results.

[redacted]

doc. Mgr. Pavel Dvořák, Ph.D.

Masaryk University

Department of Plasma Physics and Technology

Brno, Czech Republic

Wrocław, 20.05.2026

STATEMENT

In the paper:

Tymoteusz Kliś, Krzysztof Gręda, Jan Čech, Piotr Jamróz, Tomáš Medek, Michal Pazderka, Pavel Dvořák, Paweł Pohl, Ultra-trace mercury determination in drinking water by APGD OES with cold vapor generation and gold trap enrichment, article under review

I was involved in the results discussion, revision of the manuscript, and providing access to materials and equipment.



Mgr. Michal Pazderka, Ph.D.

Masaryk University

Department of Plasma Physics and Technology

Brno, Czech Republic

Wrocław, 20.05.2026

STATEMENT

In the paper:

Tymoteusz Kliś, Krzysztof Gręda, Jan Čech, Piotr Jamróz, Tomáš Medek, Michal Pazderka, Pavel Dvořák, Paweł Pohl, Ultra-trace mercury determination in drinking water by APGD OES with cold vapor generation and gold trap enrichment, article under review

I was involved in the consultation of results and manuscript revision.

[redacted]