



dr hab. inż. Mariusz Ślachciński, prof. PP
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Kierownik Zakładu Chemii Ogólnej i Analitycznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel.: tel. +48 61 665 2314, fax +48 61 665 2852
e-mail: Mariusz.Slachcinski@put.poznan.pl
www.fct.put.poznan.pl

Poznań, 14.09.2026

RECENZJA
rozprawy doktorskiej

Pana Magistra Inżyniera Tymoteusza Marka Klisia

pt.

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

Przedłożona do oceny dysertacja została wykonana przez Pana Magistra Inżyniera Tymoteusza Marka Klisia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, pod kierunkiem Pana dr. hab. inż. Piotra Jamroza, prof. uczelni oraz Pani dr hab. inż. Anny Dzimitrowicz, prof. uczelni w roli promotora pomocniczego.

Podstawą do wydania opinii jest pismo Pana Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej Pana dr. hab. inż. Roberta Góry, prof. uczelni (140/RDND10/2026).

Głównym celem pracy było opracowanie zminiaturyzowanych systemów analitycznych w optycznej spektrometrii emisyjnej, ich charakterystyka oraz zastosowanie do oznaczania pierwiastków w próbkach środowiskowych i żywności.

Rozprawa ma formę spójnego tematycznie zbioru trzech artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach notowanych w bazach *Scopus* i *Journal Citation Report* (JCR), a całość uzupełnia praca wysłana do czasopisma *Talanta*, która w trakcie sporządzania recenzji została już opublikowana (*Talanta*, 312, 2027, 130506, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130506>; IF: 6,7, MNiSW: 100 pkt). Pierwsza praca

ukazała się w roku 2024 w czasopiśmie *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (IF: 3,3, MNiSW: 100 pkt.), a wykazane jako druga i czwarta ukazały się w *Spectrochimica Acta Part B, Atomic Spectroscopy* (IF: 3,5, MNiSW: 100 pkt.) oraz *Food Research International* (IF: 8,8, MNiSW: 140 pkt.). Czasopisma te, są powszechnie zaliczane do renomowanych wydawnictw, co potwierdzają ich wysokie wartości współczynnika oddziaływania *Impact Factor* (IF). Należy podkreślić, że rola Doktoranta we wszystkich pracach, wchodzących w zbiór, była istotna, a w publikacjach drugiej i trzeciej był wskazany jak autor główny (korespondencyjny). Do dysertacji dołączono oświadczenia wszystkich współautorów, w których dokładnie określono ich udziały w każdej z prac.

Zbiór publikacji naukowych został poprzedzony ponad pięćdziesięciostronicowym przewodnikiem, który zawiera spis treści, streszczenie w języku polskim i angielskim, klarownie wskazane cele badań, opis stosowanych technik spektrometrii atomowej wraz wprowadzaniem próbek do źródeł atomizacji/wzbudzenia/ionizacji. Dołączone zostały także kopie opublikowanych prac, stanowiących podstawę dysertacji oraz oświadczenia współautorów. Uzupełnienie stanowi wykaz dorobku naukowego Autora oraz lista stosowanych skrótów. Przewodnik został zredagowany niezwykle starannie, napisany poprawnym językiem i przystępnie, korzystając z odpowiednio dobranego piśmiennictwa.

W tej części omówione zostały podstawy teorii emisji atomowej, rodzaje źródeł wzbudzenia, parametry fizykochemiczne charakteryzujące źródła plazmowe i ich diagnostykę. Wymieniono wszystkie najistotniejsze układy wprowadzania próbek, ze wskazaniem istotnych różnic między wprowadzaniem próbek roztworowych, w formie gazowej (chemiczne i fotochemiczne generowanie par i inne), jak również próbek stałych. Dalej, następuje opis załączonych publikacji.

Pierwsza dotyczy zastosowania miniaturowych rozmiarów wyładowania jarzeniowego generowanego pod ciśnieniem atmosferycznym (APGD, ang. *Atmospheric Pressure Glow Discharge*) wraz reaktorem do fotochemicznego generowania par (PVG, ang. *photochemical vapor generation*). Zoptymalizowane podstawowe parametry wpływające na intensywność sygnałów analitycznych (przepływ roztworu, przepływ gazu nośnego/plazmowego i stężenie kwasu), następnie zastosowano system do oznaczania rtęci w próbkach wodnych w środowisku kwasu mrówkowego. Uzyskano niską granicę wykrywalności (0,33 µg/L) w porównaniu z komercyjnie dostępnymi urządzeniami (optyczna spektrometria emisyjna plazmy sprzężonej indukcyjnie z chemicznym generowaniem par - CVG-ICP OES), przy dobrej precyzji pomiarów, umożliwiające przeprowadzenie oznaczeń na poziomie śladowym.

Autor wskazał również na niskie koszty aparaturowe zaproponowanego systemu oraz jego mobilność.

W drugiej publikacji zaproponowano zmodyfikowaną i bardziej zaawansowaną technicznie komorę wzbudzenia. Zastosowano ją w połączeniu z generatorem wodorków w celu oznaczenia germanu w postaci GeH_4 . W tym celu dokonano optymalizacji chemicznych generowania (stężenie roztworu reduktora, kwasu chlorowodorowego oraz buforu, szybkość przepływu roztworów) oraz transportu składnika oznaczanego (przepływ helu, objętość rozdzielacza faz), a także warunki wzbudzenia (przerwa analityczna między elektrodami i ich średnice, natężenie prądu i przepływ helu).

Sprawdzono również wpływ jonów matrycowych na uzyskiwane wyniki-metoda wykazała się wysoką odpornością na obecność K^+ , Mg^{2+} oraz Ca^{2+} i znacząco mniejszą w przypadku Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , oraz Zn^{2+} . Ten negatywny efekt udało się częściowo zredukować poprzez odpowiedni dodatek EDTA.

Na koniec zastosowano układu HG-APGD OES do oznaczania germanu w próbkach wód: kranowej, rzecznej, butelkowanej oraz mineralnej.

Wyznaczona granica wykrywalności jest zbliżona do tych uzyskanych za pomocą ICP OES oraz MIP OES (optyczna spektrometria emisyjnej z plazmą indukowaną mikrofalowo) z wprowadzaniem analitu w formie gazowej, jednak, jak podaje Autor, prostota konstrukcji i niski koszt wytworzenia zaproponowanego systemu, stanowią istotną jego przewagę.

W trzeciej publikacji, powrócono do problematyki oznaczania rtęci na poziomie śladowym. Tym razem zastosowano technikę zimnych par (CV- ang. *Cold Vapour*) w połączeniu z pułapką wykonaną ze złota (GT, ang. *Gold Trap*) i detekcją APGD OES.

Źródło wzbudzenia stanowiły dwie elektrody, wykonano ze stopu miedzi i wolframu, zamontowane wspólnie w teflonowym korpusie (podobnie jak w publikacji nr 2). Elektrode dolną stanowiła katoda wnekowa, przez którą do plazmy trafiał gaz wyładowczy wraz z parami Hg, zaś górną (anodę) stanowił metalowy dysk. Obydwie elektrody wykonano ze stopu miedzi i wolframu.

Przeprowadzono optymalizację szybkości przepływu helu oraz stężenia tetrahydroboranu(III) sodu (NaBH_4) oraz kwasu chlorowodorowego. Porównano również dwa rodzaje zasilaczy (impulsowy oraz stałoprądowy) służących do wygenerowania plazmy APGD oraz wpływ natężenia prądu na stabilność oraz wysokość sygnałów analitycznych.

Jak pułpkę zastosowano rurkę kwarcową wypełnioną siatką z wysokiej czystości złotego drutu i owiniętą spiralą grzewczą, zasilaną akumulatorem.

Zastosowanie systemu CV-GT-APGD OES pozwoliło uzyskać bardzo niską granicę wykrywalności (3 ng/L) - zbliżoną do CV-AAS (AAS - absorpcyjna spektrometria atomowa) oraz GT-CV-AFS (AFS - spektrometria fluorescencji atomowej), ale już niższą w porównaniu z ICP OES, a nawet ICP-MS (spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie). Taka wartość pozwoliła na oznaczanie rtęci w wodzie kranowej. Jako podstawową zaletę opracowanej techniki, Autor dysertacji wskazał prostotę konstrukcji i obsługi aparatury oraz niskie koszty konserwacji.

Dopełnieniem spójnego zbioru prac jest publikacja dotycząca wprowadzania próbek ciekłej do trzech rodzajów wyładowań, przy zastosowaniu ciekłej przepływającej katody (ang. *Flowing Liquid Cathode*), anody (ang. *Flowing Liquid Anode*) i elektrody (ang. *Flowing Liquid Electrode*) tj. FLC-APGD, FLA-APGD oraz FLE-APGD. Tematyka publikacji związana jest z badaniami dotyczącymi oddziaływania wyładowania plazmowego z próbkami roztworowymi: wino białe i czerwone. Ta interakcja spowodowała nieznaczny wzrost stężenia całkowitych związków fenolowych oraz kwasów fenolowych w winie czerwonym w wyniku działania reaktywnych form tlenu i azotu. Zmienił się również udział metali we frakcji fizykochemicznej w obu rodzajach próbek. Zachowane zostały jednak cytotoksyczne właściwości win czerwonych wobec jelitowych komórek nowotworowych.

Wskazano, że zastosowane źródła plazmowe poza dostarczeniem analitycznych informacji jakościowych i ilościowych, mogą służyć do uzyskiwania żywności o polepszonych parametrach odżywczych, tzw. żywności funkcjonalnej.

Przedstawione również zostały perspektywy rozwoju miniaturowych systemów plazmowych, pozwalających uzyskać wyładowanie w różnych konfiguracjach i z uwzględnieniem wymogów materiałowych i technicznych.

Należy podkreślić, że Doktorant wykazał się nie tylko wiedzą teoretyczną z omawianego zakresu, znajomością technik i metodyk analitycznych, ale także podjął się trudnego zadania konstrukcyjnego. To właśnie umiejętności inżynierskie pozwoliły na wykonanie oraz modyfikacje systemów do chemicznego i fotochemicznego generowania par oraz samych źródeł wzbudzenia. Stanowią one nowatorskie i unikatowe rozwiązania z punktu widzenia techniczne i analitycznego.

Do obowiązków recenzenta należy również zwrócenie uwagi na niedociągnięcia, błędne lub dyskusyjne sformułowania. Przewodnik po publikacjach został zredagowany starannie i poza nielicznymi drobnymi błędami edytorskimi, które nie wpływają na odbiór pracy, nie zauważyłem istotnych nieprawidłowości.

Mam jednak kilka uwag, pytań oraz wątpliwości, które przedstawiam poniżej:

- stosowanie zapisu skrótów technik, jak np. ICP-OES, sugeruje, że jest to technika łączona;
- odmienny zapis jednostek w publikacjach naukowych i *Przewodniku* (które i tak są spoza listy Międzynarodowego Układu Jednostek i Miar);
- str. 31, Tabela1, kolejność sposobów wprowadzania próbek, powinna zaczynać się raczej od najbardziej standardowych;
- str. 31, Tabela1, jaki sposób pomiaru pozwala stwierdzić, że wydajność techniki chemicznego generowania par umożliwia oddzielenie analitu (każdego?) od matrycy z blisko z 100% efektywnością?
- czy zaprezentowane system umożliwiają jedynie pomiar jednopierwiastkowy? Autor nie wspominał o takim kierunku w rozdziale *Perspektywy Rozwoju Tematyki Badawczej*;
- czy zauważono wpływ kwasów organicznych stosowanych w procedurze fotochemicznego generowania par na szczelność połączeń układu?
- jaką metodę optymalizacji zastosowano do wyboru parametrów wprowadzania próbek, transportu analitu i pracy plazmy?
- jak parametr (zmienna) omawianych systemów ma największy wpływ na wartości sygnałów analitycznych?
- czy zauważono wpływ wodoru cząsteczkowego na stabilność pracy plazmy w trakcie chemicznego generowania par?
- str. 50 W tytule publikacji wskazano na technikę „zimnych par” (skrót CV-APGD OES), zaś w *Przewodniku* pojawia się nazwa chemiczne generowanie par (CVG-APGD OES)
- str. 57 – błędna wartość granicy wykrywalności;
- czy przeprowadzono walidację metodyk, stosując certyfikowane materiały odniesienia lub wykonano oznaczenia oznaczanych pierwiastków w próbach rzeczywistych za pomocą innej techniki analitycznej?

Przedstawione powyżej uwagi nie umniejszają w żaden sposób wysokiej wartości merytorycznej dysertacji, a jedynie wskazują na obszary, które mogą stanowić przedmiot dalszej dyskusji.

Podsumowując efekty badań zaprezentowane w załączonych artykułach wraz z dołączonym do nich przewodnikiem, będących podstawą pracy doktorskiej, zawierają istotne elementy nowości naukowej i bez wątpienia stanowią spójny zbiór artykułów, a Doktorant w pełni zrealizował wytyczony cel pracy. Artykuły te, zostały poddane wcześniej wnikliwej recenzji, o czym świadczy ranga czasopism, w których zostały opublikowane. Należy też podkreślić, że Pan Magister we wszystkich pracach, będących podstawą dysertacji, pełnił istotną rolę, co zostało wykazano w każdym z opublikowanych artykułów.

Uważam, że rozprawa pt.: „*Opracowanie, konstrukcja i optymalizacja zminiaturyzowanych źródeł wzbudzania zimnej plazmy atmosferycznej do zastosowania w optycznej spektrometrii emisyjnej*” przedłożona przez Pana Mgr. Inż. Tymoteusza Marka Klisia spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie z 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Stanowi bowiem, oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego oraz wykazuje niezbędną ogólną wiedzę teoretyczną Autora i umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. W związku z powyższym stwierdzam, że zasługuje w pełni na dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, doceniając wiedzę, umiejętności i dokonania Doktoranta w zakresie opracowania, konstrukcji, modyfikacji nowoczesnych, zminiaturyzowanych źródeł wzbudzenia wraz z układami wprowadzania próbek, a także fakt, że uzyskane wyniki zostały opublikowane w czasopismach o wysokiej randze (z obszaru technik i metodyk analitycznych), chciałbym wystąpić z wnioskiem o wyróżnienie recenzowanej pracy. Dorobek Autora uzupełniają trzy kolejne prace naukowe opublikowane w czasopismach, notowanych w bazach *Scopus* i *Journal Citation Report*, o wysokich wartościach współczynnika wpływu *IF* i punktów w wykazie czasopism naukowych Ministra Nauki i szkolnictwa Wyższego, a także jeden patent. Sumaryczna wartość *IF* wszystkich prac, w których Pan Magister jest współautorem, wynosi 39,8, a suma punktów na podstawie wykazu MNiSW wynosi 820.

Działalność naukową Pana Tymoteusza Marka Klisia uzupełniają: udział w projektach naukowych Narodowego Centrum nauki *OPUS* oraz *WEAVE-UNISONO* (*stypendysta*), krótkoterminowy staż odbyty w Katedrze Analizy Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (Czerwiec 2023), aktywne uczestnictwo w trzech konferencjach krajowych i zagranicznych (w latach 2022-2023).



Poznań, 14 września 2026 roku