
Autoreferat

1. Imię i nazwisko: Krzysztof Gręda

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne - z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

1. Dyplom doktora nauk chemicznych w dyscyplinie *Chemia*

Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej, listopad 2015

Rozprawa doktorska pt. *Charakterystyka analityczna i spektroskopowa wyladowań jarzeniowych generowanych pod ciśnieniem atmosferycznym jako nowych źródeł wzbudzenia w optycznej spektrometrii emisyjnej.*

Promotor: prof. dr hab. inż. Paweł Pohl

Recenzenci: dr hab. Przemysław Niedzielski

Promotor pomocniczy: dr inż. Piotr Jamróż

dr hab. inż. Mariusz Ślacheński

2. Dyplom magistra inżyniera chemii, specjalność: *Chemia analityczna i bionieorganiczna*

Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej, lipiec 2011

Praca dyplomowa pt. *Określenie biodostępności wybranych metali w miodach z zastosowaniem rozkładu enzymatycznego i filtracji membranowej.*

Promotor: dr hab. inż. Paweł Pohl

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

od 11.2020 Adiunkt naukowo-dydaktyczny w Politechnice Wrocławskiej

01.2018-11.2020 Asystent naukowy w Politechnice Wrocławskiej

Kierownik projektu badawczego (SONATINA 1)

01.2017-12.2017 Pomocnik laboratoryjny w firmie Apeiron Catalysts Sp. z o.o.

12.2015-05.2016 Asystent naukowy w Politechnice Wrocławskiej

Wykonawca w grantie badawczym (OPUS 7)

04.2014-12.2015 Asystent naukowy w Politechnice Wrocławskiej

Kierownik grantu badawczego (PRELUDIUM 5)

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnięć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.

Celem niniejszego *Omówienia* jest zwięzłe przedstawienie najważniejszych osiągnięć naukowych, które zostały szczegółowo opisane w cyklu 10 powiązanych tematycznie artykułów, stanowiących *Dzieło* (w rozumieniu art. 219 ust. 1. pkt 2b Ustawy) pt. *Rozwój wyładowania jarzeniowego generowanego w kontakcie z ciekłą anodą w analizie śladowej wybranych metali*. Ponadto, w niniejszej części autoreferatu, szczegółowo określiłem mój indywidualny wkład w powstanie prac naukowych wchodzących w skład wspomnianego *Dziela*.

Omówienie składa się z 4 części. W pierwszej z nich (**Część A**) zawarłem krótki przegląd literatury dotyczący wykorzystywania wyładowań jarzeniowych generowanych w kontakcie z ciekłą elektrodą w optycznej spektrometrii emisyjnej (ang. *optical emission spectrometry*, OES). Lektura tego rozdziału ma pozwolić czytelnikowi trafniej zidentyfikować elementy nowości naukowej prowadzonych przeze mnie badań. Osiągnięcia naukowe stanowiące *Dzieło* (**Część B**), zostały podzielone na 3 bloki tematyczne, opisujące kolejno (I) pierwsze próby zastosowania wyładowania jarzeniowego generowanego w kontakcie z ciekłą anodą (ang. *solution anode glow discharge*, SAGD) w analizie spektrochemicznej, (II) próby zmniejszenia efektów matrycowych w SAGD OES oraz (III) wykorzystanie SAGD jako techniki wprowadzania próbek do spektrometrów plazmy indukcyjnie sprzężonej (ang. *inductively coupled plasma*, ICP) z detekcją optyczną (OES) i spektrometrem mas (ang. *mass spectrometry*, MS). W **Części C** podjąłem krótką dyskusję nad dalszymi kierunkami rozwoju SAGD i nad możliwością komercjalizacji tego typu układów. **Część D** zawiera wykaz cytowanej literatury, rozróżniający prace wchodzące w skład *Dziela* (poprzedzone prefiksem D) od pozostałych prac własnych i publikacji innych grup badawczych (pozbawione prefiksu).

Część A. Analityczne wykorzystanie wyładowań jarzeniowych generowanych w kontakcie z ciekłą - wprowadzenie teoretyczne

Współczesna chemia analityczna dysponuje wieloma metodami instrumentalnymi pozwalającymi oznaczać śladowe ilości pierwiastków w próbkach o bardzo zróżnicowanych matrycach; jedną z najczęściej wykorzystywanych jest ICP OES. Metoda ta zawdzięcza swoją

popularność dość niskim granicom wykrywalności, szerokim zakresem liniowości wskazań, dużej odporności na interferencje chemiczne oraz możliwości szybkiego wykonywania analiz wielopierwiastkowych. Główną wadą ICP OES jest wysoka cena spektrometru, która wynika chociażby z konieczności stosowania wysokorozdzielczych układów optycznych, niezbędnych do poprawnej interpretacji złożonych widm emisyjnych ICP. Do wysokich kosztów zakupu złożonej aparatury należy doliczyć także wydatki związane z jej eksploatacją i serwisowaniem.

Mając na uwadze wysokie koszty operacyjne metody ICP OES, nie dziwi fakt, że od wielu lat rozwijane są mikroplazmowe źródła wzbudzenia, które mogłyby stanowić tańszą alternatywą dla ICP [1-3]. Takie układy charakteryzują się prostą konstrukcją, co zapewnia niewielki koszt ich wytworzenia przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej niezawodności. Ze względu na dość niską temperaturę mikroplazmy, jej widmo emisyjne jest znacznie prostsze niż widmo ICP, a to stwarza możliwość zastosowania tańszych detektorów o niższej rozdzielczości [4,5]. Ponadto, układy mikroplazmowe charakteryzują się małym poborem energii elektrycznej i nie wymagają przepływu gazu plazmotwórczego (lub wymagają przepływu o niewielkim natężeniu), co znacząco obniża koszty eksploatacji takich układów.

Spośród wielu rozwijanych mikroplazmowych źródeł wzbudzenia, jednym które wzbudziło szczególnie duże zainteresowanie badaczy jest wyładowanie jarzeniowe generowane w kontakcie z ciekłą katodą (ang. *electrolyte-as-cathode glow discharge*, ELCAD) [6,7]. Układ wyładowczy znany od połowy lat 90. XX wieku, doczekał się pewnych modyfikacji, a kolejni badacze dla podkreślenia odmienności swoich konstrukcji, nazywali to wyładowanie LS-APGD (ang. *liquid sampling atmospheric pressure glow discharge*) [8,9], SCGD (ang. *solution cathode glow discharge*) [10,11], FLC-APGD (ang. *flowing liquid cathode atmospheric pressure glow discharge*) [12,13] i LCGD (ang. *liquid cathode glow discharge*) [14,15]. Pomimo różnic w konstrukcji układów wyładowczych, wszystkie te akronimy odnoszą się w gruncie rzeczy do tego samego rodzaju mikroplazmy. Z tego powodu, pisząc w dalszej części niniejszego *Omówienia* o wyładowaniu jarzeniowym generowanym w kontakcie z ciekłą katodą, będę używał wyłącznie skrótowca **SCGD**, który dominuje w aktualnie publikowanych pracach.

Układy do generowania SCGD nie wymagają stosowania rozpylaczy pneumatycznych. Przypuszcza się, że za transport analitów do mikroplazmy odpowiadają procesy termicznego odparowania [16], elektrorozpylania [17] lub rozpylania katodowego, zachodzącego wskutek bombardowania powierzchni roztworu próbki wysokoenergetycznymi kationami [6]. Argumentem przemawiającym za istotnym udziałem ostatniego z postulowanych mechanizmów jest fakt, że gdy analizowana próbka pełni rolę anody, to nie obserwuje się linii

emisyjnych pierwiastków obecnych w roztworze (Ca, Cu, K, Mg i Na); w wyładowaniu z ciekłą anodą, powierzchnia roztworu próbki jest bombardowana elektronami, które mają zbyt małą masę by efektywnie rozpylić składniki tegoż roztworu [6]. Z tego powodu, gdy na przestrzeni lat 1993-2015 opisywano analityczne wykorzystanie stałoprądowego wyładowania jarzeniowego generowanego w kontakcie z cieczą, to roztwór próbki zawsze pełnił rolę katody.

Wyładowanie jarzeniowe generowane w kontakcie z ciekłą anodą nie było przedmiotem zainteresowania chemików analityków aż do 2016 r., kiedy to dwa niezależne zespoły badawcze, tj. Z. Zhu i współ. oraz P. Pohl i współ. (byłem członkiem drugiego z zespołów) informowały w literaturze o tym, że generując tego rodzaju mikroplazmę, możliwe jest zarejestrowanie bardzo intensywnych linii emisyjnych Ag, Cd, Hg, Pb, Tl i Zn [18,D1]. Prace ukazujące się w kolejnych latach pokazywały, że generując wyładowanie z ciekłą anodą możliwe jest także czułe oznaczanie In [D2,D3], Bi [19] i As [20]. Powyższe doniesienia ożywiły wśród badawczy zainteresowanie wyładowaniem jarzeniowym generowanym w kontakcie z ciekłą anodą, znanym obecnie w literaturze jako FLA-APGD (ang. *flowing liquid anode atmospheric pressure glow discharge*) [D1], LAGD (ang. *liquid anode glow discharge*) [21] i SAGD (ang. *solution anode glow discharge*) [18,D4]. Dla zachowania przejrzystości, odnosząc się w dalszej części *Omówienia* do wyładowania generowanego w kontakcie z ciekłą anodą, będę używał wyłącznie skrótowca **SAGD**.

Według mojej wiedzy, zanim rozpocząłem badania nad SAGD OES, wykorzystanie tej metody w analizie śladowej nie było w ogóle opisywane. W związku z tym, za swoje osiągnięcie naukowe stanowiące wkład w rozwój dyscypliny *Nauki Chemiczne* uznaję (I) pierwsze próby zastosowania SAGD OES w analizie śladowej, (II) badania nad zmniejszeniem interferencji chemicznych występujących w metodzie SAGD OES, a także (III) prace nad wykorzystaniem SAGD jako techniki wprowadzania próbek do ICP OES i ICP MS. Motywacją do prowadzenia badań w tematyce dwóch pierwszych osiągnięć naukowych był rozwój taniego źródła wzbudzenia, które mogłoby stanowić alternatywę dla ICP. Badania w obszarze trzeciego osiągnięcia naukowego miały na celu opracowanie układu pozwalającego istotnie obniżyć granice wykrywalności powszechnie wykorzystywanych metod ICP OES i ICP MS.

Część B. Szczegółowe przedstawienie osiągnięć naukowych

B.1. Pierwsze próby zastosowaniu SAGD jako źródła wzbudzenia w OES [D1, D2, D3, D4].

Jak wspomniano we wprowadzeniu, już pierwsze prace dotyczące OES ze wzbudzeniem w wyładowaniu jarzeniowym generowanym w kontakcie z ciekłą elektrodą pokazywały, że intensywne sygnały analityczne mogą być obserwowane jedynie wówczas, gdy roztwór analizowanej próbki pełni rolę katody (SCGD) [6]. Mając na uwadze doniesienie literaturowe, nie znajdowałem przesłanek by badać jako źródło wzbudzenia wyładowanie o odwróconej polaryzacji elektrod, tj. SAGD.

Pierwsze widmo emisyjne SAGD zarejestrowałem przypadkiem, testując uszkodzony zasilacz prądu do generowania SCGD. W wyniku awarii, natężenie prądu wyładowania wynosiło zaledwie kilka mA (o rząd wielkości mniej od wartości typowej dla SCGD), więc zgodnie z własnym doświadczeniem i danymi literaturowymi, w tych warunkach nie powinienem zarejestrować linii emisyjnych żadnych metali obecnych w roztworze. Zaskakującym było to, że wprowadzając do układu wielopierwiastkowy roztwór próbki udało się jednak zaobserwować linie emisyjne Zn I 213,9 nm i Cd I 228,8 nm o niskiej intensywności (przy jednoczesnym braku linii emisyjnych innych pierwiastków obecnych w roztworze, tj. Na, K i Mg). Po zakończeniu tych testów okazało się, że w wyniku awarii zmieniona została także polaryzacja elektrod, więc zamiast SCGD, w rzeczywistości generowałem SAGD.

Dysponując już naprawionym zasilaczem, działającym z pełną mocą, świadomie zarejestrowałem widmo emisyjne SAGD, na którym obserwowałem linie emisyjne Cd i Zn o czułości wielokrotnie wyższej od tej obserwowanej na widmie SCGD. Jednocześnie, zgodnie z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi, nadal nie obserwowałem na widmie SAGD sygnałów analitycznych pochodzących od takich metali jak Ca, Cu, K, Mg i Na. Wprowadzając do SAGD roztwory zawierające sole wielu innych pierwiastków, udało mi się także zarejestrować bardzo czułe linie emisyjne Ag, Hg, Pb i Tl. Odkrycie to stało się impulsem do rozpoczęcia bardziej szczegółowych badań nad rozwojem metody SAGD OES.

Pierwszą potencjalną przyczyną, dla której linie emisyjne Ag I 338,3 nm, Cd I 228,8 nm, Hg I 253,7 nm, Pb I 368,3 nm, Tl I 377,6 nm i Zn I 213,9 nm w metodzie SAGD OES miały wielokrotnie wyższe intensywności niż w SCGD OES, były korzystniejsze warunki wzbudzenia. Przy jednakowym natężeniu prądu, ilość wody odparowującej z powierzchni ciekłej anody była 3-krotnie mniejsza niż w przypadku ciekłej katody, tj. $5,2 \pm 1,3\%$ *versus* $16,1 \pm 0,4\%$ [D1]. Można było przypuszczać, że mniejsza ilość pary wodnej w wyładowaniu pozwoli osiągnąć wyższą temperaturę plazmy i większą wartość gęstości elektronowej,

co w konsekwencji miałyby zwiększyć wydajność wzbudzenia analitów. Zaskoczeniem był fakt, że w porównaniu z SCGD, SAGD charakteryzowało się nieco niższą temperaturą wzbudzenia wodoru, tj. 5300 ± 500 K *versus* 4900 ± 500 K, i dwukrotnie niższą gęstością elektronową, tj. $(5,3 \pm 0,8) \times 10^{14}$ 1/cm³ *versus* $(2,4 \pm 0,2) \times 10^{14}$ 1/cm³. Niespodziewanym było także to, że temperatury rotacyjne cząsteczki OH dla SAGD i SCGD były jednakowe (3500 ± 100 K), a temperatura rotacyjna N₂ dla SAGD (1400 ± 100 K) była wyraźnie niższa niż dla SCGD (2100 ± 100 K) [D1]. Ponieważ otrzymane wyniki nie pozwoliły potwierdzić hipotezy o korzystniejszych warunkach wzbudzenia w SAGD, byłem zmuszony szukać innej przyczyny wysokiej czułości nowej metody.

Analizując skład roztworów poddanych działaniu SCGD i SAGD, ustaliłem, że wydajność transportu Cd z roztworu próbki do plazmy wynosiła odpowiednio $1,1 \pm 0,5\%$ i $19,0 \pm 0,6\%$ [D1]. Otrzymane wyniki sugerowały, że wydajniejszy transport analitów jest jednym z głównych, choć niekoniecznie jedynym czynnikiem, zapewniającym wysoką czułość metody SAGD OES. W swoich kolejnych pracach, opisanych szczegółowo w dalszej części niniejszego *Omówienia*, jeszcze więcej uwagi poświęciłem badaniom wydajności transportu analitów do wyładowania, utwierdzając się w przekonaniu, że wysoka wydajność tego procesu jest główną przyczyną ponadprzeciętnej czułości sygnałów analitycznych w SAGD OES.

W kolejnym kroku zbadałem wpływ wybranych parametrów pracy SAGD na intensywności linii emisyjnych analitów. W odróżnieniu od SCGD OES, gdzie największe intensywności sygnałów obserwuje się dla roztworów mocno zakwaszonych ($\text{pH} \leq 1$) [6,22], w przypadku SAGD OES korzystniej było analizować roztwory o odczynie bliskim obojętnego ($\text{pH} = 5-8$), gdzie dla zapewnienia odpowiedniej przewodności elektrycznej jako elektrolit stosowałem NH₄NO₃. W przypadku SCGD, jest dość dobrze wyjaśnione, w jaki sposób obecność jonów H₃O⁺ zwiększa wydajność transportu analitów z roztworu do mikroplazmy [23]. Ponieważ w przypadku SAGD wpływ obecności jonów H₃O⁺ jest odwrotny, można przypuszczać, że mechanizm uwalniania analitów z ciekłej anody do plazmy jest zupełnie inny.

W optymalnych warunkach pracy nowego układu wyładowczego linie emisyjne analitów miały od 20 (Pb, Zn) do 120 razy (Tl) większą czułość niż te obserwowane w przypadku SCGD. Niestety, z powodu jednocześnie większej intensywności pasm emisyjnych cząsteczek NO i N₂, granice wykrywalności pierwiastków w metodzie SAGD OES zostały poprawione w wyraźnie mniejszym stopniu, tj. od 3 do 47 razy. Aby ograniczyć wpływ interferencji spektralnych, zastosowałem przesłone wycinającą promieniowanie z obszaru przykatodowego, z którego pochodziła większa część tła i emisji cząsteczkowej. W rezultacie

udało się jeszcze kilkukrotnie obniżyć granice wykrywalności pierwiastków, które ostatecznie oscylowały w zakresie od 0,004 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla Ag do 1,7 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla Pb.

Gdy finalizowałem przygotowanie swojego pierwszego artykułu dotyczącego nowoopracowanej metody, w literaturze ukazała się praca zespołu Z. Zhu i współ. [18], którzy jako pierwsi pokazali, że generując SAGD możliwe jest zwiększenie czułości oznaczeń Cd i Zn przynajmniej o 1 rząd wielkości (w porównaniu z SCGD OES). Wartością dodaną moich badań było to, że wykazałem wzmożony transport w SAGD dla większej liczby pierwiastków (Ag, Cd, Hg, Pb, Tl i Zn), wyznaczyłem wartości wybranych parametrów spektroskopowych SAGD i podjąłem próbę określenia wydajności transportu analitów do plazmy. Co do najistotniejszych wniosków płynących z obu prac [D1,18], to były one tożsame.

Celem dalszego rozwoju metody SAGD OES skonstruowałem nowy układ wyładowczy (przedstawiony w publikacji [D2]), który od wcześniejszej konstrukcji [D1] odróżniał się szeregiem modyfikacji:

- stała katoda w postaci wolframowego pręta została zastąpiona wolframową dyszą, przez którą wprowadzałem gaz wyładowczy (Ar lub He); generowanie wyładowania w strudze gazu szlachetnego miało na celu poprawienie warunków wzbudzenia i pozwoliło zwiększyć stabilność mikroplazmy,
- chłodzony wodą mosiężny blok, w którym umieszczona była katoda, zastąpiłem wymiennikiem ciepła niewymagającym przepływu wody; zastosowanie prostszego układu chłodzenia katody było możliwe dzięki temu, że część ciepła z katody była odbierana przez przepływający przez nią gaz wyładowczy,
- zmniejszyłem odległość międzyelektrodową (z 5 mm do 1 mm), co ograniczyło dostęp powietrza do mikrowyładowania i pozwoliło znacząco zminimalizować występowanie interferencji spektralnych, związanych z obecnością pasm emisyjnych cząsteczek NO i N₂; w ten sposób wyeliminowałem konieczność stosowania dodatkowej przesłony,
- jako elektrolit dodawany do roztworów próbek celem zapewnienia odpowiedniej przewodności zastosowałem HNO₃ zamiast NH₄NO₃; choć dodatek kwasu obniżał pH roztworu, powodując spadek intensywności linii emisyjnych metali [D1], to jednocześnie, aby zapewnić tą samą przewodność elektrolityczną, stężenie HNO₃ mogło być kilkukrotnie mniejsze niż stężenie NH₄NO₃ (obecność tej soli w dużych stężeniach także negatywnie wpływała na czułość pomiarów), ostatecznie, ustaliłem, że linie emisyjne analitów miały największe intensywności wtedy, gdy jako elektrolitu używano bardzo rozcieńczonych roztworów HNO₃.

Wykorzystując układ wyładowczy o zmienionej konstrukcji, oprócz sygnałów analitycznych Ag, Cd, Hg, Pb, Tl i Zn, udało mi się zarejestrować także linię emisyjną In I 451,1 nm - było to pierwsze doniesienie literaturowe dotyczące oznaczenia tego pierwiastka metodą SAGD OES. Kluczowe w przypadku oznaczeń In było zapewnienie wyższego stężenia HNO₃ w roztworze, co odróżniało ten pierwiastek od pozostałych mierzonych metodą SAGD OES i tłumaczyło, dlaczego w poprzedniej pracy (gdy jako elektrolit stosowałem roztwór NH₄NO₃ o pH=5-6) nie udało mi się zarejestrować linii emisyjnej In I 451,1 nm [D1].

W zoptymalizowanych warunkach pracy nowego układu wyładowczego, granice wykrywalności Ag (0,002 µg/dm³), Cd (0,006 µg/dm³), Hg (0,2 µg/dm³), In (0,09 µg/dm³), Pb (0,08 µg/dm³), Tl (0,007 µg/dm³) i Zn (0,02 µg/dm³) były przynajmniej kilkukrotnie niższe od tych zmierzonych we wcześniejszej pracy [D1]. Jednocześnie, większość z osiągniętych granic wykrywalności należała do najniższych spośród dotychczas raportowanych dla OES (uwzględniając także ICP OES).

W pracy [D2] poświęciłem więcej uwagi badaniom wydajności transportu analitów, mierząc wydajność tego procesu w różnych warunkach pracy układu wyładowczego. W zależności od badanego pierwiastka, efektywność transportu zmieniała się w zakresie 10-70% i była wyraźnie wyższa niż wydajność odparowania próbki (5-15%). Dla porównania, z nieopublikowanych badań własnych wynikało, że w SCGD wydajność rozpylania analitów (Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe i Cu) wynosiła ≤2%, przy efektywności odparowania próbki równej 20-30%. Fakt, że w SAGD ilość analitów uwolnionych z roztworu próbki była wielokrotnie większa niż ilość odparowanej wody, pozwolił mi na przypuszczenie, że w kontakcie z SAGD dochodzi do generowania lotnych indywiduów metali (ang. *plasma induced vapor generation*, PIVG), podobnego do tego raportowanego dla wyładowań barierowych (ang. *dielectric barrier discharge*, DBD) [24,25]. Za tym przypuszczeniem przemawiało także spostrzeżenie, że w metodzie SAGD OES można obserwować jedynie linie emisyjne pierwiastków zdolnych do dość łatwego tworzenia różnego rodzaju lotnych indywiduów.

Wydajność procesu PIVG dla DBD i SCGD, a tym samym intensywność rejestrowanych sygnałów analitycznych, może być skutecznie zwiększona poprzez dodatek do roztworu próbki małowczątkowych związków organicznych (ang. *low molecular weight organic compounds*, LMWOC), np. HCOOH lub CH₃COOH [22,26]. Mając to na uwadze, obiecującym wydało się określenie wpływu dodatku LMWOC na intensywności sygnałów analitycznych w metodzie SAGD OES. W kolejnej pracy [D3] zbadałem wpływ składu elektrolitu dodawanego do roztworu próbki, tj. HCOOH, CH₃COOH, CF₃COOH oraz sole amonowe tych kwasów, na intensywności linii emisyjnych Ag, Cd, Hg, In, Pb, Tl i Zn.

Zaskoczeniem był fakt, że w większości przypadków, w obecności LMWOC sygnały analityczne miały niższe intensywności niż dla roztworów zakwaszonych przy użyciu HNO_3 (elektrolit referencyjny).

W kolejnym kroku zbadalem także wpływ dodatku małowcząsteczkowych alkoholi, tj. CH_3OH i $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, do roztworów analizowanych próbek. Dodatek wspomnianych alkoholi nie miał istotnego wpływu na intensywności linii emisyjnych Ag, Cd, Hg, Pb, Tl i Zn, bądź powodował ich drastyczny spadek. W zupełnie inny sposób zachowywał się sygnał analityczny pochodzący od In, który w przypadku obecności CH_3OH lub $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ w roztworze (0,5%) miał nawet 30-krotnie większą intensywność. Wzrost wydajności PIVG dla In był jednak zaledwie 2-krotny, co pozwala przypuszczać, że obecność lotnych alkoholi w roztworze próbki może korzystnie wpływać także na warunki atomizacji i/lub wzbudzenia In w SAGD. W rezultacie, granica wykrywalności In w nowej metodzie wynosiła zaledwie $0,03 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i była o rząd wielkości niższa od granicy wykrywalności tego pierwiastka w ICP OES. Niespodziewaną korzyścią wynikającą z dodatku małowcząsteczkowych alkoholi do próbek analizowanych metodą SAGD OES było również zauważalne zmniejszenie efektów matrycowych pochodzących od jonów metali.

Już w swoich pierwszych pracach dotyczących SAGD OES starałem się zaprezentować możliwość praktycznego wykorzystania tej metody w analizie różnego rodzaju próbek, np. stopów metali i materiałów biologicznych poddanych wcześniejszemu roztwarzaniu [D1,27]. W kolejnej pracy [D4] zbadalem także możliwość zastosowania SAGD OES w analizie próbek niepoddanych wcześniejszej mineralizacji, co pozwoliło znacząco skrócić czas analizy. Przy zastosowaniu komercyjnie dostępnych spektrometrów (ICP OES, ICP MS), pewnym ograniczeniem w analizie nieroztworzonych próbek jest osadzanie się produktów rozkładu matrycy organicznej na elementach aparatury, co może skutkować skróceniem jej żywotności. W przypadku SAGD OES oczekiwano, że większa część matrycy organicznej pozostanie w roztworze próbki i nie będzie poddana działaniu wysokiej temperatury panującej w mikroplazmie. Materiałem badawczym były wina pozyskane z dolnośląskich winnic, a oznaczanym analitem był Zn.

Zaproponowany sposób przygotowania roztworów do pomiaru polegał na wprowadzeniu do próbki wina niewielkiej ilości HNO_3 (celem zwiększenia przewodności elektrycznej) i rozcieńczeniu jej odpowiednią ilością wody. Choć wprowadzanie do układu mikroplazmowego nawet 10% roztworów win nie destabilizowało SAGD, to optymalne stężenie analizowanych próbek, tj. zapewniające odpowiednio wysoką czułość linii emisyjnej Zn I 213,9 nm, wynosiło 2%. Czułość wspomnianej linii analitycznej w SAGD OES była

przynajmniej 50-krotnie wyższa niż w SCGD OES. Granica wykrywalności Zn w 2% roztworach win (z matrycą organiczną) wynosiła 0,1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i była zbliżona do tej oferowanej przez metodę ICP OES dla próbek poddanych wcześniejszej mineralizacji.

Choć nie było to głównym przedmiotem prowadzonej przeze mnie analizy, to podjąłem także próbę oznaczenia w badanych próbkach win zawartości Cd. Granica wykrywalności Cd w 2% roztworach win analizowanych metodą SAGD OES wynosiła 0,03 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i była ok. 5-krotnie wyższa niż ta wyznaczona dla roztworów wzorcowych bez matrycy organicznej. Z drugiej strony, pomimo silnych efektów matrycowych, granica wykrywalności Cd dla SAGD OES wciąż pozostawała kilkukrotnie niższa od tej, którą oferowała metoda ICP OES dla próbek poddanych wcześniejszej mineralizacji.

Co ciekawe, analizując próbki win, oprócz sygnałów analitycznych pochodzących od Cd i Zn, możliwe było zaobserwowanie na widmie SAGD także pasm emisyjnych cząsteczki CO (z głowicą przy 209,0 nm). Ustaliłem, że pasma te są efektem obecności $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ w próbkach, który parując ulegał następnie rozkładowi w mikroplazmie. Na szczęście powstające produkty częściowego rozkładu alkoholu nie destabilizowały SAGD i nie odkładały się na elementach układu wyładowczego. Co więcej, wydaje się, że istnieje liniowa zależność pomiędzy intensywnością wspomnianych pasm, a zawartością $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ w próbkach, stąd SAGD OES mogłaby potencjalnie służyć do oznaczania zawartości alkoholu w winach.

Podsumowanie najważniejszych ustaleń z prowadzonych prac:

- w kontakcie roztworu z SAGD mogą być generowane lotne indywiduala Ag, Cd, Hg, In, Pb, Tl i Zn,
- wysoka wydajność procesu PIVG zapewnia wysoką czułość linii emisyjnych metali, co przekłada się na bardzo niskie granice wykrywalności tych pierwiastków w metodzie SAGD OES; w niektórych przypadkach znacznie niższe niż w metodzie ICP OES,
- metoda SAGD OES może być wykorzystywana do analizy próbek o złożonej matrycy (także zawierających substancje organiczne), ale ze względu na występowanie silnych interferencji chemicznych, na ogół konieczne jest stosowanie do kalibracji metody dodatku wzorca,
- dodatek małowcząsteczkowych alkoholi istotnie zwiększa czułość pomiarów In, ale efekt ten nie jest obserwowany dla innych pierwiastków oznaczanych metodą SAGD OES.

Precyzyjne określenie wkładu jaki wniosłem w powstanie prac D1, D2, D3 i D4:

- miałem wkład w sformułowanie hipotez i celów badawczych w pracach D1, D2 i D3,
 - miałem wkład w planowanie wszystkich zadań badawczych i byłem ich głównym lub jedynym wykonawcą,
 - zaprojektowałem i zbudowałem układy wykorzystane do generowania SAGD,
 - brałem udział w interpretacji wszystkich otrzymywanych wyników (z zastrzeżeniem, że jedynym autorem analizy chemometrycznej w pracy D4 był prof. P. Pohl),
 - przygotowałem pierwotne wersje wszystkich manuskryptów (z wyjątkiem podrozdziału opisującego wyniki analizy chemometrycznej w pracy D4),
 - brałem udział w przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów i poprawianiu wszystkich prac (z wyjątkiem publikacji D1; na etapie recenzji tej pracy, nie prowadziłem działalności naukowej).
-

W niniejszym podrozdziale przedstawiłem moje osiągnięcia w badaniach nad zastosowaniem mikroplazmy SAGD jako źródła wzbudzenia w OES. Nowa metoda analityczna charakteryzowała się bardzo niskimi granicami wykrywalności pierwiastków ($<0,010 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla Ag, Cd i Tl), wysoką precyzją pomiarów ($\leq 2\%$) i dość szerokimi zakresami liniowości krzywych wzorcowych (od 3 do ponad 5 rzędów wielkości). Potwierdziłem także dokładność oznaczeń metodą SAGD OES w analizie próbek o bardzo zróżnicowanych matrycach. Największym ograniczeniem nowej metody była wysoka podatność na efekty matrycowe pochodzące od kationów metali współwystępujących w roztworach próbek. Zidentyfikowanie tego problemu było dla mnie bodźcem do rozpoczęcia bardziej wnikliwych badań nad źródłem obserwowanych efektów matrycowych i do podjęcia próby ich zmniejszenia. Rezultaty tych starań zostały szczegółowo przedstawione w kolejnym podrozdziale niniejszego *Omówienia*.

B.2. Badania nad efektami matrycowymi w SAGD OES i próba ich ograniczenia [D5, D6, D7].

Aby zidentyfikować źródło efektów matrycowych w metodzie SAGD OES, w pierwszej kolejności zbadałem wpływ jonów przeszkadzających (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Al^{3+}) na wybrane parametry spektroskopowe SAGD [D5]. Ustaliłem, że obecność poszczególnych jonów nie wpływała istotnie na temperaturę rotacyjną cząsteczki OH i gęstość elektronową. Łącząc to z faktem, że na widmie SAGD nie obserwowałem linii emisyjnych interferentów (z wyjątkiem Zn), ustaliłem, że metale te nie są transportowane do plazmy i nie wpływają w istotny sposób na warunki atomizacji/wzbudzenia analitów.

Upatrując przyczyny efektów matrycowych w spadku wydajności PIVG, w kolejnym kroku zbadałem wpływ obecności jonów przeszkadzających na wydajność generowania lotnych indywiduów Ag, Cd, Hg, Pb, Tl i Zn. Ustaliłem, że obecność interferentów w roztworze rzeczywiście powodowała spadek wydajności PIVG, który był skorelowany z obserwowanym spadkiem intensywności linii emisyjnych analitów. Badając wpływ równomolowych roztworów różnych interferentów, ustalono również, że wielkość efektów matrycowych jest zależna od promienia jonowego poszczególnych interferentów; jony o dużych promieniach jonowych, np. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , wpływały w większym stopniu na odzysk analitów niż jony metali o małych promieniach, np. Zn^{2+} , Al^{3+} . Efekt ten najpewniej wynikał z faktu, że pierwiastki o dużych promieniach jonowych charakteryzują się większymi przekrojami czynnymi na zderzenia z solwatowanymi elektronami [28], które to elektrony przypuszczalnie odgrywają kluczową rolę w PIVG.

Wiedząc, że przyczyną obserwowanych efektów matrycowych w SAGD OES są reakcje uboczne przeszkadzających jonów w roztworze, np. z solwatowanymi elektronami, zbadałem wpływ dodatku różnych czynników kompleksujących celem związania jonów interferentów i zamaskowania ich wpływu. Wśród badanych substancji kompleksujących były kwasy organiczne (szczawiowy, winowy, cytrynowy, sulfosalicylowy, etylenodiaminotetraoctowy (EDTA) i 1,2-diaminocykloheksanotetraoctowy(CDTA)), tiomocznik, fenantrolina, fluorek amonu oraz etery koronowe (12-korona-4, 15-korona-5, 18-korona-6). Zgodnie z postawioną hipotezą, wprowadzając dodatek różnych czynników kompleksujących do próbek zawierających jony przeszkadzające udało się w pewnym stopniu zmniejszyć wpływ efektów matrycowych. Przykładowo, odzysk Zn ($25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) w obecności jonów Al^{3+} ($10 \text{ mg}/\text{dm}^3$) wynosił zaledwie 30%, podczas gdy po dodaniu do próbki kwasu szczawiowego, winowego lub cytrynowego w stężeniu równym 0,1%, odzysk Zn wzrastał do ponad 90%. Dodatek wspomnianych kwasów organicznych pozwalał także na znaczące zmniejszenie interferencji wynikających z obecności jonów Mn^{2+} i Fe^{3+} . Pozytywny efekt, choć zróżnicowanej wielkości, obserwowałem także w przypadku dodatku innych badanych czynników kompleksujących. Bazując na silnie chelatujących właściwościach EDTA, zaproponowałem metodę oznaczania śladowych ilości Pb i Zn (pierwiastki najbardziej podatne na efekty matrycowe w metodzie SAGD OES) w próbkach stali (głównym interferentem były jony Fe^{3+}). W pierwszym etapie, analizowana próbka była miareczkowana mianowanym roztworem EDTA w obecności kwasu sulfosalicylowego jako wskaźnika. Następnie, gdy większość jonów Fe^{3+} była skompleksowana przez EDTA, roztwór był poddawany analizie metodą SAGD OES celem oznaczenia zawartości Pb i Zn.

Maskowanie interferujących jonów poprzez dodatek odpowiednio dobranych czynników kompleksujących pozwalało istotnie ograniczyć wpływ interferencji pochodzących od metali przejściowych. Z drugiej strony, metoda ta okazała się niemal bezskuteczna w przypadku jonów litowców i berylowców, co oczywiście wynikało z niewielkiej zdolności do tworzenia związków kompleksowych przez jony tych metali. Zmniejszenie efektów matrycowych pochodzących od litowców i berylowców jest o tyle istotne, że są one głównymi składnikami mineralnymi wielu rodzajów próbek, np. próbek środowiskowych i żywności, a ich wpływ na pomiar metodą SAGD OES jest szczególnie uciążliwy. Aby zminimalizować wpływ matrycy pochodzący także od tych pierwiastków, w kolejnej pracy [D6] zbadałem wpływ dodatku do roztworu próbki substancji przeciwutleniających: kwasu askorbinowego oraz hydrochinonu i jego pochodnych. Hipoteza badawcza zakładała, że dodatek tych substancji nie tyle będzie wiązał jony przeszkadzające (jak miało to miejsce w przypadku zastosowania czynników kompleksujących), co raczej pozwoli stworzyć bardziej redukujące środowisko, które będzie sprzyjało osiągnięciu wyższej wydajności PIVG.

Wprowadzenie dodatku substancji przeciwutleniających w stężeniu 0,05-0,1% powodowało wzrost intensywności linii emisyjnych analitów - zarówno w przypadku roztworów obciążonych jak i nieobciążonych matrycą. Co istotne, zmniejszenie efektów matrycowych było obserwowane w przypadku próbek zawierających matrycę zarówno w postaci jonów metali przejściowych, jak i jonów litowców i berylowców. Przykładowo, o ile odzysk Zn ($25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) w obecności jonów Na^+ lub K^+ ($10 \text{ mg}/\text{dm}^3$) wynosił zaledwie 30-40%, to wprowadzenie do próbki *tert*-butylohydrochinonu (0,1%) zwiększało jego wartość do 100%. Zaproponowana metoda redukcji efektów matrycowych została z powodzeniem wykorzystana do oznaczania zawartości Pb i Zn (pierwiastki najbardziej podatne na efekty matrycowe) w próbkach stali manganowej i w wodzie mineralnej.

Ostatni z zaproponowanych przeze mnie sposobów zmniejszenia efektów matrycowych wiązał się z wykorzystaniem techniki mikroekstrakcji do fazy stałej (ang. *dispersive micro-solid phase extraction*, D- μ SPE) [D7]. Hipoteza badawcza zakładała, że stosując D- μ SPE, gdzie sorbentem jest tlenek grafenu (ang. *graphene oxide*, GO), możliwe będzie oddzielenie jonów Cd^{2+} od jonów innych pierwiastków obecnych w roztworze, szczególnie od jonów litowców i berylowców, które mają małe powinowactwo do GO.

Największą nowością zaproponowanej metody było to, że po etapie sorpcji i przemycia nanosorbentu, nie eluowałem analitu przy użyciu stężonego kwasu jak ma to miejsce w przypadku większości technik ekstrakcyjnych. GO ze związanymi jonami Cd^{2+} zdyspergowałem jedynie z niewielkiej objętości roztworu rozcieńczonego HNO_3 ($0,005 \text{ mol}/\text{dm}^3$) i taką

mieszaninę wprowadzałem do mikroplazmy. Jak wykazałem, lotne indywidua Cd były generowane zarówno dla jonów Cd^{2+} uwolnionych do roztworu pod wpływem niewielkiego zakwaszenia próbki, jak i jonów Cd^{2+} związanych na powierzchni GO. Zaproponowane podejście pozwoliło uniknąć stosowania stężonych roztworów kwasów mineralnych do elucji, które jak wiadomo z wcześniejszych badań, drastycznie obniżają czułość metody SAGD OES.

Zgodnie z oczekiwaniami, zastosowanie GO pozwoliło z łatwością oddzielić Cd od takich pierwiastków jak Na, K, Mg i Ca; w przypadku ich rozcieńczonych roztworów udało się zaadsorbować analit z wydajnością dochodzącą do 100% przy sorpcji interferentów nieprzekraczającej 5%. Niestety, wydajność sorpcji jonów Cd^{2+} wyraźnie spadała wraz ze wzrostem stężenia jonów przeszkadzających; szczególnie wtedy, gdy były nimi jony metali przejściowych (Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} lub Zn^{2+}). Wydaje się jednak, że pierwiastkiem który w największym stopniu przeszkadzał w oznaczeniach Cd metodą D- μ SPE-SAGD OES był Ca. Choć jony Ca^{2+} wiązały się na powierzchni nanosorbentu w znacznie mniejszym stopniu niż jony metali przejściowych, to powodowały koagulację GO, co upośledzało sorpcję jonów Cd^{2+} i utrudniało bezstratne przemywanie nanosorbentu.

Pomimo wspomnianych trudności, zastosowanie D- μ SPE pozwoliło znacząco zwiększyć tolerancję metody SAGD OES na obecność jonów litowców w próbkach. Przykładowo, przy stężeniu K równym 10 mg/dm^3 odzysk Cd dla metody SAGD OES wynosił zaledwie 65% [D2,D5], podczas gdy dla metody D- μ SPE-SAGD OES przekraczał on 90% nawet przy stężeniu K równym 25 mg/dm^3 .

Zmniejszenie efektów matrycowych i możliwość zateżenia analitu z próbki w metodzie D- μ SPE-SAGD OES pozwoliły również istotnie obniżyć granicę wykrywalności Cd. Chociaż dla roztworów wolnych od jonów przeszkadzających granica wykrywalności Cd w SAGD OES wynosiła $0,007 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$, to w obecności matrycy o dużej zawartości litowców i berylowców, np. 10% roztwór wody z Morza Bałtyckiego ($c_{\text{Na}} = 215 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{K}} = 8 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Mg}} = 26 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{Ca}} = 10 \text{ mg/dm}^3$), wzrastała ona do wartości $0,2 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$. Dla porównania, granica wykrywalności Cd dla metody D- μ SPE-SAGD OES (współczynnik zateżenia = 10) we wspomnianej próbce słonej wody wynosiła zaledwie $0,003 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$.

Za wiązanie jonów metali na powierzchni sorbentów odpowiadają wiązania koordynacyjne, co pozwala na dość sprawne oddzielenie jonów metali tworzących trwałe związki kompleksowe, takich jak Bi^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} (analizy w metodzie SAGD OES), od jonów litowców i berylowców stanowiących główny składnik matrycy wielu rodzajów próbek. Stosowanie technik mikroekstrakcyjnych, choć bardziej czasochłonne niż pozostałe z badanych przeze mnie rozwiązań, tj. dodatek substancji przeciwutleniających,

pozwalalo na rzeczywiste oddzielenie matrycy próbki od analitów i umożliwiało ich zażęenie. W swojej pracy jako sorbent wykorzystywałem GO, który jest łatwo dostępnym komercyjnie. Z drugiej strony, w literaturze przedstawiono wykorzystanie modyfikowanych nanosorbentów niedostępnych komercyjnie, które wykazywały znacznie większą selektywność względem jonów Cd^{2+} [29-31]. Można przypuszczać, że zastosowanie tych nanomateriałów w metodzie D- μ SPE-SAGD OES pozwoliłoby osiągnąć znacznie lepszy efekt analityczny niż ten uzyskany przy wykorzystaniu komercyjnego (i niemodyfikowanego) GO.

Interesującym kierunkiem rozwoju D- μ SPE-SAGD OES wydaje się być także wykorzystanie układu do generowania wyładowania w kontakcie z pojedynczą kroplą roztworu (taki układ został szczegółowo przeze mnie opisany w pracy [27]). Dzięki temu, że objętość próbki wymaganej do wykonania analizy wynosi zaledwie $0,050\text{ cm}^3$, możliwe byłoby przygotowywanie próbek o bardzo wysokich współczynnikach zażęenia.

Podsumowanie najważniejszych ustaleń z prowadzonych prac:

- przyczyną efektów matrycowych w metodzie SAGD OES jest spadek wydajności PIVG,
- obecność interferentów nie wpływała na parametry spektroskopowe mikroplazmy,
- efekty matrycowe pochodzące od jonów metali o dużych promieniach jonowych (litowce, berylowce) były bardziej dotkliwe niż interferencje pochodzące od jonów metali przejściowych,
- wprowadzenie do roztworu próbki czynników kompleksujących pozwoliło zmniejszyć efekty matrycowe pochodzące od jonów metali przejściowych,
- wprowadzenie do roztworu próbki substancji o właściwościach redukujących pozwoliło zwiększyć czułość oznaczeń metodą SAGD OES; zarówno w przypadku próbek nieobciążonych matrycą jak i tych zawierających jony metali przejściowych, litowców i berylowców,
- wydaje się, że najskuteczniejszym sposobem na zniwelowanie interferencji chemicznych jest selektywne oddzielenie analitów od matrycy próbki, np. poprzez zastosowanie D- μ SPE.

Precyzyjne określenie wkładu jaki wniosłem w powstanie prac D5, D6 i D7:

- sformułowałem hipotezy i cele badawcze we wszystkich pracach,
- miałem wkład w planowanie wszystkich zadań badawczych,
- zaprojektowałem i zbudowałem układy wykorzystane do generowania SAGD,

- w pracach D5 i D7 byłem głównym wykonawcą badań,
 - brałem udział w interpretacji wszystkich otrzymywanych wyników (z zastrzeżeniem, że autorem korelacji wiążącej wielkość interferencji z promieniem jonowym interferenta w pracy D5 był prof. P. Pohl),
 - przygotowałem pierwotne wersje manuskryptów D5 i D7, miałem istotny wkład w powstanie pierwotnej wersji manuskryptu D6,
 - brałem udział w przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów i poprawianiu wszystkich prac.
-

W niniejszym podrozdziale przedstawiłem swoje osiągnięcia w badaniach nad zmniejszeniem efektów matrycowych towarzyszących metodzie SAGD OES. Podjęte prace pozwoliły zidentyfikować przyczynę interferencji, tj. spadek wydajności PIVG, a zaproponowane rozwiązania w pewnym stopniu ograniczyły ich wpływ na czułość oznaczeń. Dotychczasowe badania z pewnością nie wyczerpują tematu efektów matrycowych w metodzie SAGD OES i zagadnienie to domaga się dalszych prac, które z pewnością chciałbym podjąć w przyszłości.

Jak wykazano w trakcie prowadzonych badań, SAGD jest bardzo wydajną techniką generowania lotnych indywiduów metali [D1, D2, D5]. Stwarza to możliwość zastosowania tego rodzaju mikroplazmy jako alternatywnej techniki wprowadzania próbek do wielkogabarytowych urządzeń pomiarowych, tj. spektrometrów ICP OES i ICP MS. W zamierzeniu, mogłoby to zwiększyć czułość sygnałów analitycznych w tych metodach. W swoich dalszych pracach skupiłem się właśnie na sprzęgnięciu mikrowyładowania SAGD ze wspomnianymi aparatami, co zostało pokrótce przedstawione w kolejnym podrozdziale niniejszego *Omówienia*.

B.3. Badania nad sprzęgnięciem SAGD z ICP OES i ICP MS [D8, D9, D10].

Jak już ustalono we wcześniejszych badaniach, jedną z przyczyn wysokiej czułości metody SAGD OES jest wydajne generowanie lotnych indywiduów metali, które są uwalniane z roztworu próbki poddanego działaniu mikroplazmy. Wydajność PIVG dla takich pierwiastków jak Cd, Hg i Tl przekraczała 50% [D5] i była o rząd wielkości większa niż wydajność rozpylaczy pneumatycznych, które są powszechnie wykorzystywane do wprowadzania próbek do spektrometrów ICP. Mając to na uwadze, uzasadnionym wydaje się zastąpienie rozpylacza pneumatycznego w takich spektrometrach układem do generowania SAGD.

Pomysł zastosowania mikroplazmy jako techniki wprowadzania próbek do różnego rodzaju spektrometrów nie jest nowy i przynajmniej od dekady znane są prace opisujące połączenie DBD z ICP OES [26], ICP MS [32] i atomową spektrometrią fluorescencyjną (ang. *atomic fluorescence spectrometry*, AFS) [33] celem obniżenia granic wykrywalności takich pierwiastków jak As, Se, Sb, Cd i Hg [34]. W literaturze dostępne są także prace opisujące wykorzystanie wyładowania typu SCGD do efektywnego generowania lotnych indywiduów Hg [35], I [36] oraz Os [37] oznaczanych metodą ICP OES. Nowością wykonanych przeze mnie badań było to, że jako źródło mikroplazmy wykorzystałem mało wówczas znane SAGD. W momencie gdy rozpoczynałem swoje badania, w literaturze była dostępna tylko jedna praca opisująca zastosowanie SAGD jako techniki wprowadzania próbek do spektrometru AFS w oznaczeniach Cd i Zn [38].

W pierwszej kolejności skupiłem się na wykorzystaniu SAGD jako techniki wprowadzania próbek do spektrometru ICP OES [D8]. Na początku zaprojektowałem kilka układów wyładowczych, które pracowały bez dostępu powietrza w atmosferze gazów obojętnych. Testując różne konstrukcje, wybrałem tę, która zapewniała łatwość inicjacji wyładowania, wysoką stabilność mikroplazmy oraz odporność na zaburzenia w przepływie roztworu próbki. Cel ten najlepiej został osiągnięty w układzie, w którym SAGD było generowane w strudze He przy zachowaniu możliwie niewielkiej odległości pomiędzy elektrodami (~1mm). Ponadto, korzystnym było zastosowanie komory wykonanej z poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE), która w przeciwieństwie do komory ze szkła borokrzemowego, nie pękała pod wpływem naprężeń termicznych. Działanie testowanych układów wyładowczych zostało przedstawione na nagraniach wideo w materiałach uzupełniających do publikacji [D8].

Dysponując odpowiednim układem wyładowczym, podjąłem próbę połączenia go ze spektrometrem ICP OES. Wiedząc, że SAGD wytwarza stosunkowo niewielką ilość pary wodnej, zdecydowałem o bezpośrednim połączeniu układu wyładowczego z palnikiem ICP, tzn. z pominięciem komory mgielnej. Takie rozwiązanie pozwoliło zmniejszyć objętość martwą całego układu wprowadzania próbek, co miało zminimalizować ewentualne efekty pamięci. Choć w takim układzie obserwowałem skraplanie się niewielkiej ilości pary wodnej w rurce łączącej komorę SAGD z palnikiem ICP, to ze względu na pionową orientację wspomnianej rurki, ewentualne krople wody spływały do komory wyładowczej i nie dostawały się do palnika ICP. Co na tym początkowym etapie najistotniejsze, spektrometr ICP OES sprzężony z komorą wyładowczą pracował stabilnie i chociaż fluktuacje SAGD powodowane

przerwą w doprowadzaniu roztworu (przy zmianie próbek) skutkowałą „migotaniem” ICP, to nie powodowały gaśnięcia plazmy.

Dysponując stabilnie pracującym układem pomiarowym, zbadałem wpływ wybranych parametrów jego pracy, tj. pH analizowanego roztworu, natężenia prądu wyładowania, prędkości przepływu próbki oraz gazu nośnego, na intensywności rejestrowanych linii emisyjnych pierwiastków. Optymalne wartości natężenia prądu, pH próbki i prędkości jej przepływu dla układu SAGD-ICP OES (zapewniające najwyższe intensywności rejestrowanych sygnałów) były zbliżone do tych znalezionych wcześniej dla układu SAGD OES. W optymalnych warunkach pracy, linie emisyjne pierwiastków w metodzie SAGD-ICP OES miały od 2 do 30 razy wyższą intensywność niż w ICP OES z rozpylaniem pneumatycznym.

W kolejnym kroku, wykorzystalem pułapkę kriogeniczną do zebrania aerozolu produkowanego przez SAGD, zbadałem jego skład pierwiastkowy i porównałem go ze składem aerozolu wytwarzanego przez rozpylacz pneumatyczny. Układ pomiarowy był skonstruowany w taki sposób, żeby jak najwierniej odtworzyć drogę jaką wytworzone lotne indywidua muszą pokonać z komory mikroplazmowej do palnika ICP. Pewnym zaskoczeniem był fakt, że wydajność PIVG i transportu wytworzonych lotnych indywiduów większości pierwiastków oscylowała w zakresie 2,5-4,5% i była zbliżona do wydajności rozpylania pneumatycznego, tj. 3,5%. Powyższy przypadek nie dotyczył Hg, której lotne formy były generowane w SAGD i transportowane do pułapki kriogenicznej z wydajnością dochodzącą do 30%. Choć to wartość wielokrotnie wyższa niż wydajność rozpylania pneumatycznego, to jednocześnie znacznie niższa niż wydajność generowania lotnych indywiduów w metodzie SAGD OES (~80%) wyznaczona we wcześniejszych badaniach [D5]. Przyczyną tych rozbieżności może być fakt, że w metodzie SAGD OES mierzona była ilość analitu, która została przekształcona do postaci lotnej w wyniku PIVG, podczas gdy niniejszy eksperyment uwzględniał także wydajność transportu lotnych indywiduów do pułapki kriogenicznej. Wygenerowane lotne indywidua metali ulegały w mikroplazmie atomizacji i ewentualnym reakcjom wtórnym, w wyniku których mogło dochodzić do powstania nowych cząstek o mniejszej lotności. Nie można wykluczyć, że choć anality w roztworze próbki były efektywnie przekształcane w odpowiednie lotne indywidua, to po opuszczeniu plazmy, nie były już zdolne do pokonania drogi łączącej komorę wyładowczą z pułapką kriogeniczną (i w konsekwencji z palnikiem ICP).

Niewątpliwą przewagą układu SAGD nad rozpylaczem pneumatycznym była mniejsza ilość wody wprowadzanej do ICP (1,8% *versus* 3,5%). Przypuszczalnie, efekt ten był jednym z czynników stojącym za wzrostem intensywności sygnałów analitycznych.

Zastąpienie rozpylacza pneumatycznego układem do generowania SAGD nie powodowało wzrostu intensywności tła ani jego odchylenia standardowego, stąd dla nowej metody obserwowano istotny spadek granic wykrywalności pierwiastków, który był proporcjonalny do wzrostu czułości sygnałów analitycznych, tj. 2-krotny dla Ag i Bi, 4-krotny dla Pb, Tl i Zn, 13-krotny dla Cd i 28-krotny dla Hg. W rezultacie granica wykrywalności Hg dla SAGD-ICP OES wynosiła zaledwie $0,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, co umożliwiło oznaczenie zawartości tego pierwiastka w próbce wody morskiej na poziomie $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a więc niższym niż granica wykrywalności ICP OES z rozpylaniem pneumatycznym ($6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). W ten sposób, stosując prosty układ mikrowyładowczy, udało się poszerzyć zakres stosowalności metody ICP OES bez konieczności uciekania się np. do czasochłonnych technik ekstrakcyjnych.

Choć w czasie gdy realizowałem swoje badania, metoda SAGD-ICP OES nie była opisana w literaturze, to na etapie recenzji moich wyników, ukazała się praca zespołu Cai i Wang, którzy jako pierwsi donieśli o obniżeniu granic wykrywalności Ag, Bi, Pb, Tl i Zn (2-krotnym), Cd (12-krotnym) i Hg (90-krotnym) w SAGD-ICP OES [38]. Ukazanie się tego artykułu w pewnym zakresie zmniejszyło stopień nowości moich badań, ale z drugiej strony, stanowiło potwierdzenie tezy, że obrany przeze mnie kierunek prac był warty uwagi.

Widząc korzyści wynikające z zastosowania SAGD jako techniki wprowadzania próbek do ICP OES, naturalnym wydała się próba sprzęgnięcia mikroplazmy ze spektrometrem ICP MS [D9]. W przypadku SAGD-ICP MS wytworzony aerozol najpierw trafiał do chłodzonej komory mgielnej (będącej na standardowym wyposażeniu aparatu) i dopiero stamtąd był transportowany do palnika ICP. Wykorzystanie komory mgielnej było podyktowane tym, że rurka doprowadzająca aerozol do palnika była zorientowana poziomo, stąd pojawiające się w niej krople wody mogłyby zostać porwane do ICP, powodując zgaśnięcie plazmy. Podobnie jak we wcześniejszym przypadku, także spektrometr ICP MS stabilnie pracował w połączeniu z komorą SAGD.

W optymalnych warunkach pracy układu mikroplazmowego obserwowano znaczące wzmocnienie intensywności pików masowych pochodzących od jonów ^{209}Bi (4-krotne), ^{66}Zn i ^{107}Ag (7-krotne), ^{205}Tl i ^{208}Pb (10-krotne) oraz ^{111}Cd i ^{202}Hg (13-krotne). Przyczyną tego zjawiska, może być mniejsza ilość wody wprowadzanej do ICP; połączenie SAGD z ICP MS skutkowało wprowadzaniem do plazmy $13,3 \text{ mg}/\text{min}$ (przy prędkości przepływu próbki = $3,0 \text{ cm}^3/\text{min}$), co było wartością dwukrotnie mniejszą niż ilość wody wprowadzana w przypadku aerozolu generowanego przez standardowo wykorzystywany mikrorozpylacz pneumatyczny ($26,8 \text{ mg}/\text{min}$ przy prędkości przepływu próbki = $0,4 \text{ cm}^3/\text{min}$). Oczywiście nie

bez znaczenia była także istotna różnica w optymalnych prędkościach przepływu roztworu w porównywanych układach wprowadzania próbek.

Niestety, pomimo znaczącego zwiększenia czułości metody, nie udało się poprawić granic wykrywalności Ag, Bi, Cd, Pb i Tl, które to pierwiastki cechują się bardzo niskimi granicami wykrywalności dla ICP MS (od 0,4 do 3 ng/dm³). Przyczyną tego stanu rzeczy, były zwiększone wartości ślepych prób w SAGD-ICP MS, wynikające z odkładania się na elementach komory wyładowczej (i późniejszego ich uwalniania) śladowych ilości pierwiastków (efekty pamięci). Podjąłem próbę oszacowania tego, w jakim stopniu różne elementy komory wyładowczej zatrzymują poszczególne pierwiastki. Pomimo największej powierzchni, stosunkowo niewiele analitów odkładało się na ścianach komory wyładowczej wykonanej z PTFE. Większość pierwiastków była deponowana na nagrzewającej się do wysokiej temperatury wolframowej dyszy i mosiężnym bloku chłodzącym dyszę. Zjawiska te z pewnością występowały także w przypadku wcześniej opisywanej metody SAGD-ICP OES (wykorzystywałem niemal identyczny układ mikroplazmowy), jednakże ze względu na wyższe granice wykrywalności pierwiastków dla tej metody, efekty pamięci nie były obserwowane.

Zarówno rozwijany przeze mnie układ mikroplazmowy, jak i wszystkie inne tego typu konstrukcje, których połączenie z ICP OES, ICP MS i AFS było raportowane w literaturze [24,25], działały w trybie analizy ciągłego przepływu, tzn. wytwarzane pary analitów były natychmiast wprowadzane do instrumentu pomiarowego, generując stały w czasie sygnał analityczny. Zupełnie nowe podejście do łączenia układów mikroplazmowych z metodami spektrometrii atomowej zaprezentowałem w mojej ostatniej publikacji dotyczącej tego tematu [D10]. Nowością tej pracy było to, że układ do generowania lotnych indywidualów pracował w trybie analizy przyływowo-wstrzykowej (ang. *flow injection gas analysis*, FIGA); mikroplazma była generowana w układzie zamkniętym, co prowadziło do kumulacji lotnych indywidualów w komorze wyładowczej, a następnie zatężona faza gazowa była transportowana do palnika ICP, generując zmienny w czasie sygnał analityczny. Na potrzeby tych badań zbudowałem nowy układ wyładowczy, który odróżniał się od poprzedniej konstrukcji szeregiem następujących modyfikacji:

- na wlocie i wylocie komory wyładowczej zamontowano zawory odcinające przepływ gazu nośnego; w momencie zamknięcia zaworów przez komorę nie przepływał żaden gaz, co umożliwiało zatężanie par analitów w fazie gazowej,
- układ wyładowczy był wyposażony w dodatkową linię gazową; gdy komora wyładowcza była zamknięta, zastosowane obejście umożliwiało doprowadzenie gazu nośnego do palnika ICP,

- zamiast dyszy gazowej dostarczającej gaz wyładowczy, jako katodę zastosowałem wolframowy pręt; dzięki temu, że wyładowanie było generowane bez użycia gazu wyładowczego, po zamknięciu zaworów nie było ryzyka nadmiernego wzrostu ciśnienia wewnątrz komory,
- komorę wyładowczą o dość dużej grubości ścianek (wykonaną z PTFE) zastąpiłem cienkościenną komorą kwarcową; w trakcie pracy nagrzewała się ona do wysokiej temperatury, co zapobiegało skraplaniu się pary wodnej, zarówno we wnętrzu komory jak i w dalszej części linii prowadzącej do palnika ICP.

Po połączeniu komory wyładowczej ze spektrometrem ICP ustaliłem, że układ ten pracuje stabilnie, a otwieranie/zamykanie zaworów komory wyładowczej (i związane z tym krótkotrwałe wahania w przepływie gazu nośnego) nie powodują gaśnięcia plazmy. Działanie układu SAGD(FIGA)-ICP zostało przedstawione na nagraniu wideo w materiałach uzupełniających do publikacji [D10]. Testując różne sposoby połączenia komory wyładowczej z palnikiem ICP, tj. połączenie bezpośrednie, połączenie z wykorzystaniem komory mgielnej i połączenie z użyciem spiralnej rurki z poliuretanu, ustaliłem, że najkorzystniejsze jest ostatnie z badanych rozwiązań; skutecznie ograniczało ono wpływ fluktuacji SAGD na stabilność ICP, a dzięki niewielkiej objętości martwej, zapewniało wysoką czułość sygnału analitycznego i zanedbywalne małe efekty pamięci.

Badania nad rozwojem nowej metody prowadziłem generując lotne formy Hg. Za tym wyborem przemawiał fakt, że w kontakcie z mikroplazmą generowane są najpewniej atomowe pary Hg, które mogą być zateżane w fazie gazowej bez ryzyka ich rozkładu. Zwiększając czas kumulacji par Hg, obserwowałem ciągły wzrost intensywności linii emisyjnych Hg i nawet przy najdłuższym z testowanych czasów kumulacji, tj. 120 s, nie osiągnąłem *plateau* rejestrowanego sygnału analitycznego. W optymalnych warunkach pracy układu mikroplazmowego i przy czasie kumulacji par wynoszącym 60 s (czas skrócony celem zapewnienia większej przepustowości metody), czułość SAGD(FIGA)-ICP OES była 120 razy wyższa niż metody ICP OES z rozpylaniem pneumatycznym. Zastosowanie nowego układu wprowadzania próbek pozwoliło obniżyć granicę wykrywalności Hg z $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do zaledwie $0,035 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, co było wynikiem lepszym niż ten osiągnany nawet dla metody ICP OES połączonej z techniką chemicznego generowania zimnych par Hg (ang. *cold vapor generation*, CVG), tj. $0,15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Ograniczeniem SAGD(FIGA)-ICP OES wydaje się być niewielka trwałość lotnych indywiduów generowanych przez mikroplazmę w przypadku pierwiastków innych niż Hg. Podjęto próbę kumulowania lotnych indywiduów Ag, Bi, Cd, Pb, Tl i Zn; przy czasie

akumulacji równym 60 s, intensywności linii emisyjnych tych pierwiastków wzrosły zaledwie 6-krotnie w przypadku Cd i mniej niż 2-krotnie dla pozostałych metali.

Podsumowanie najważniejszych ustaleń z prowadzonych prac:

- zastąpienie rozpylacza pneumatycznego układem do generowania SAGD zwiększa czułość oznaczeń wybranych pierwiastków w metodach ICP OES i ICP MS,
- pewna część wytworzonych lotnych indywiduów rozkłada się komorze wyładowczej, powodując efekty pamięci (ICP MS) oraz spadek wydajności transportu analitów do ICP,
- możliwe jest zatężanie par Hg w fazie gazowej, skutkujące dodatkowym wzrostem czułości pomiarów w metodzie ICP OES.

Precyzyjne określenie wkładu jaki wniosłem w powstanie prac D8, D9 i D10:

- sformułowałem hipotezy i cele badawcze we wszystkich pracach,
- miałem wkład w planowanie wszystkich zadań badawczych i byłem ich głównym wykonawcą,
- zaprojektowałem i skonstruowałem układy wykorzystane do generowania SAGD,
- brałem udział w interpretacji wszystkich otrzymywanych wyników,
- przygotowałem pierwotne wersje wszystkich manuskryptów,
- brałem udział w przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów i poprawianiu wszystkich prac.

W niniejszym podrozdziale przedstawiłem moje osiągnięcia w badaniach nad zastosowaniem mikroplazmy SAGD jako techniki wprowadzania próbek do wielkogabarytowych spektrometrów ICP. Zastępując rozpylacz pneumatyczny mikroplazmą SAGD możliwe było obniżenie granic wykrywalności wybranych pierwiastków od 2 do 140 razy. Zaproponowana technika generowania lotnych indywiduów może być alternatywą dla dobrze znanej techniki chemicznego generowania wodorków (ang. *hydride generation*, HG) i zimnych par Hg (CVG). Przewagą PIVG jest to, że lotne indywidua oznaczanych pierwiastków (Ag, Bi, Cd, Hg, Pb, Tl i Zn) mogą być generowane z wysoką wydajnością dla tego samego roztworu próbki, podczas gdy HG/CVG często wymaga odmiennego stężenia kwasu lub reduktora (NaBH₄) dla różnych oznaczanych pierwiastków. Niestety, wadą PIVG pozostają uciążliwe efekty matrycowe, które były już raportowane dla metody SAGD OES.

Część C. Podsumowanie i dalsze perspektywy rozwoju

Jak wspomniałem we wprowadzeniu do niniejszego *Omówienia*, podstawową motywacją do rozwijania mikroplazmowych źródeł wzbudzenia (takich jak SAGD) jest poszukiwanie alternatywy dla ICP. Budowane przeze mnie układy wyładowcze cechowały się prostą konstrukcją i niewielkim zużyciem mediów, co niewątpliwie daje im przewagę nad wielkogabarytowymi układami do generowania ICP. Granice wykrywalności pierwiastków w metodzie SAGD OES były o 1-3 rzędy wielkości niższe od tych osiągniętych w metodzie ICP OES, a precyzja pomiarów porównywalna z tą osiąganą przez komercyjne spektrometry.

Wydaje się, że dalsza poprawa charakterystyki analitycznej SAGD OES mogłaby zostać osiągnięta dzięki optymalizacji ciśnienia gazu wyładowczego. Ze względu na większy stopień skomplikowania układu wyładowczego pracującego pod ciśnieniem różnym od atmosferycznego, kwestia ta nie była dotychczas podejmowana przez badaczy. Ciśnienie gazu ma fundamentalny wpływ na parametry spektroskopowe wytworzonej mikroplazmy i można się spodziewać, że zmiana ciśnienia istotnie wpłynęłaby na czułość SAGD OES - badania w tym kierunku będą realizował w niedalekiej przyszłości.

Istotnym ograniczeniem metody SAGD OES jest to, że umożliwia ona oznaczanie niespełna 10 pierwiastków (*versus* 70 pierwiastków w ICP OES). Choć SAGD OES nie pozwala wykonywać analiz wielopierwiastkowych w pełnym znaczeniu tego słowa, to umożliwia pomiar śladowych zawartości takich metali jak Cd, Hg i Pb, które ze względu na swoje toksyczne właściwości, są często oznaczane przez badaczy zajmujących się np. monitoringiem środowiska lub analizą żywności. Podobne ograniczenia co do liczby oznaczanych pierwiastków dotyczą wielu innych technik analitycznych i nie stanowiły one przeszkody w ich komercjalizacji. Za przykład może posłużyć technika HG, która jest jednym z podstawowych narzędzi wykorzystywanym do oznaczania śladowych zawartości tzw. pierwiastków wodorkotwórczych (As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn i Te). Warto nadmienić, że liczba pierwiastków oznaczanych przy użyciu proponowanego układu mikroplazmowego może wzrosnąć, gdy zmieniona zostanie polaryzacja elektrod i generowane jest wyładowanie typu SCGD. Taka zmiana nie wymaga znaczącej ingerencji w konstrukcję układu wyładowczego, stąd wystarczy zbudować jeden układ pomiarowy z możliwością pracy w dwóch trybach (jak przedstawiono to w publikacji D5). Opierając się na dotychczasowych doniesieniach literaturowych, można przypuszczać, że spektrometr SAGD/SCGD OES umożliwiłby pomiar zawartości ponad 30 pierwiastków.

Największym ograniczeniem SAGD OES wciąż pozostaje duża podatność na efekty matrycowe, które wynikają z obecności w roztworze jonów innych metali oraz jonów H_3O^+ (pochodzących z nadmiaru HNO_3 użytego do mineralizacji próbek stałych). W niemal wszystkich wykonanych przeze mnie analizach, konieczna była kalibracja z zastosowaniem metody dodatku wzorca. Jeśli, tak jak w moich pracach, proces dodawania wzorca nie jest zautomatyzowany, to przygotowanie roztworów jest czasochłonne i utrudnia wykorzystanie metody SAGD OES w analizie dużej liczby próbek - rozwiązaniem byłoby sprzęgnięcie spektrometru z automatycznym podajnikiem i rozcieńczalnikiem próbek (ang. *autosampler*). Analiza kilku roztworów próbki różniących się stężeniem dodatku wzorca wydłuża czas pomiaru, ale w przypadku układu mikroplazmowego charakteryzującego się niewielkim zużyciem mediów, nie powoduje istotnego wzrostu ceny analizy i może być akceptowalna przez użytkowników.

Ostatnią kwestią, którą chciałbym poruszyć w niniejszej części jest możliwość komercjalizacji układów do generowania SAGD. Chociaż tego rodzaju mikroplazma nie ma potencjału by w pełni zastąpić ICP, może stanowić dla niej alternatywę w różnego rodzaju analizach. W mojej opinii, komercjalizacja układów do generowania mikroplazmy wymagałaby wcześniejszego poprawienia odtwarzalności pracy mikroplazmy. W trakcie moich badań obserwowałem, że po pewnym czasie intensywnej eksploatacji układu, znacząco spadała stabilność wyładowania, a niekiedy niemożliwe było nawet jego zainicjowanie. Najczęstszym źródłem tych problemów było deponowanie różnego rodzaju osadów na powierzchni elektrod, które musiały być okresowo czyszczone. Czynność ta była o tyle kłopotliwa, że wymagała rozmontowania układu, który musiał być później precyzyjnie złożony z odtworzeniem współosiowości elektrod i ustaleniem odpowiedniej pozycji mikroplazmy względem spektrometru. W komercyjnym układzie wyładowczym pożądanym byłoby wprowadzenie takich zmian w konstrukcji, które pozwoliłyby na łatwiejszy demontaż elektrod i ich ponowne zamontowanie w dokładnie tej samej pozycji.

Kolejną kwestią, która mogłaby poprawić odtwarzalność mikroplazmy jest dobór materiałów, z których wykonano elektrody. Ze względu na wysoką odporność termiczną, w swoich pracach najczęściej stosowałem elektrody wolframowe. Niestety, w kontakcie z roztworem próbki i pod wpływem przepływającego prądu, wolframowa anoda ulegała powolnemu roztwarzaniu, a zmiany na jej powierzchni (wżery) wpływały na kształt formowanej kropli roztworu. Wydaje się, że w przypadku anody korzystnym byłoby zastosowanie materiału o większej odporności chemicznej, nawet kosztem pogorszenia jej odporności termicznej.

W trakcie swoich badań obserwowałem także, że nawet precyzyjnie złożony układ mógł z czasem odkształcić się wskutek działania na komorę wyładowczą podwyższonej temperatury. W rezultacie, niewielkie przesunięcia mikroplazmy skutkowały znaczącą zmianą intensywności rejestrowanych linii emisyjnych. Rozwiązaniem byłoby zastąpienie elementów komory wyładowczej wykonanych z PTFE (o dużej rozszerzalności cieplnej) innym materiałem, który charakteryzowałby się mniejszą podatnością na odkształcenia termiczne.

Powyższe kwestie dotyczą tylko części problemów z jakimi mierzyłem się wykorzystując układy mikroplazmowe, a ponieważ konstruowałem je samodzielnie, byłem zdolny na bieżąco naprawiać pojawiające się usterki. Oczywistym jest, że układ komercyjny musiałby się charakteryzować większą niezawodnością, a osiągnięcie tego celu jest możliwe jedynie dzięki drobiazgowej optymalizacji jego konstrukcji. Niestety, takie badania wydają się nie mieć dużej wartości naukowej, nie mogłyby zostać opublikowane w najbardziej poczytnych czasopiśmie i z pewnością nie cieszyłyby się dużą liczbą cytowań. Osiągnięcia w usprawnianiu działania układów wyładowczych nie idą w parze z osiągnięciami naukowymi mierzonymi parametrami bibliometrycznymi, stąd nie dziwi fakt, że publikacje skupiające się nad rozwiązywaniem problemów konstrukcyjnych należą do rzadkości. Co więcej, bazując na własnych doświadczeniach, odnoszę wrażenie, że raportowanie problemów technicznych pojawiających się w trakcie użytkowania prototypowych układów mikroplazmowych może skutkować negatywną oceną całej publikacji. W rezultacie, obecnie publikowane prace tylko w niewielkim stopniu przyczyniają się do zwiększenia szans na komercjalizację tego rodzaju układów wyładowczych.

Chociaż spektrometr do rejestracji promieniowania w SAGD OES może być urządzeniem o małej rozdzielczości, to i tak pozostaje zdecydowanie najdroższym elementem całego układu pomiarowego. Z tego powodu, mniejszą barierę wejścia na rynek niż spektrometry SAGD OES, wydają się mieć układy wykorzystujące mikroplazmę do generowania lotnych indywidualów [D8-D10], połączone z komercyjnie dostępnymi instrumentami pomiarowymi. Układ do PIVG (komora wyładowcza + zasilacz) jest bardzo przystępny cenowo, a łącząc go ze spektrometrem ICP OES istnieje możliwość, by wykorzystać dostępną w tym urządzeniu pompę perystaltyczną i kontroler przepływu gazu. Znacząca poprawa wykrywalności wybranych pierwiastków w metodzie SAGD-ICP OES mogłyby zachęcić szersze grono analityków do przetestowania tej technologii, co w konsekwencji stałoby się motorem napędowym do jej dalszego rozwoju. Finalnie, po dopracowaniu konstrukcji komory wyładowczej, zwiększając także szanse na zastosowanie SAGD w OES.

Część D. Bibliografia

- [D1] K. Greda, K. Swiderski, P. Jamroz, P. Pohl, 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
- [D2] 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
- [D3] K. Greda, S. Burhenn, P. Pohl, J. Franzke, Enhancement of emission from indium in flowing liquid anode atmospheric pressure glow discharge using organic media, *Talanta* 204 (2019) 304-309
- [D4] K. Greda, P. Pohl, Direct analysis of wines from the province of Lower Silesia (Poland) by microplasma source optical emission spectrometry, *Food Chem.* 371 (2022) 131178
- [D5] K. Greda, A. Szymczycha-Madeja, P. Pohl, Study and reduction of matrix effects in flowing liquid anode - atmospheric pressure glow discharge - optical emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 1123 (2020) 81-90
- [D6] M. Gorska, P. Pohl, K. Greda, The application of antioxidant compounds to minimize matrix effects in flowing liquid anode atmospheric pressure glow discharge optical spectrometry, *Microchem. J.* 164 (2021) 105975
- [D7] K. Greda, M. Welna, A. Szymczycha-Madeja, P. Pohl, Dispersive micro-solid phase extraction based on graphene oxide for the ultrasensitive determination of Cd by slurry sampling microplasma optical emission spectrometry, *Microchem. J.* 196 (2024) 109715
- [D8] 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
- [D9] 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
- [D10] 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

- [1] P. Jamroz, K. Greda, P. Pohl, Development of direct-current, atmospheric-pressure, glow discharges generated in contact with flowing electrolyte solutions for elemental analysis by optical emission spectrometry, *Trends Anal. Chem.* 41 (2012) 105-121
- [2] Y. Zhang, J. Liu, X. Mao, G. Chen, D. Tian, Review of miniaturized and portable optical emission spectrometry based on microplasma for elemental analysis, *Trends Anal. Chem.* 144 (2021) 116437
- [3] M.R. Webb, G.M. Hieftje, Spectrochemical analysis by using discharge devices with solution electrodes, *Anal. Chem.* 81 (2009) 862-867
- [4] X. Peng, X. Guo, F. Ge, Z. Wang, Battery-operated portable high-throughput solution cathode glow discharge optical emission spectrometry for environmental metal detection, *J. Anal. At. Spectrom.* 34 (2019) 394-400
- [5] 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
- [6] T. Cserfalvi, P. Mezei, P. Apai, Emission studies on a glow discharge in atmospheric pressure air using water as a cathode, *J. Phys. D* 26 (1993) 2184-2188
- [7] T. Cserfalvi, P. Mezei, Direct solution analysis by glow discharge: electrolyte cathode discharge spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 345-349
- [8] R.K. Marcus, W.C. Davis, An atmospheric pressure glow discharge optical emission source for the direct sampling of liquid media, *Anal. Chem.* 73 (2001) 2903-2910
- [9] W.C. Davis, R.K. Marcus, An atmospheric pressure glow discharge optical emission source for the direct sampling of liquid media, *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001) 931-937
- [10] M.R. Webb, F.J. Andrade, G. Gamez, R. McCrindle, G.M. Hieftje, Spectroscopic and electrical studies of a solution-cathode glow discharge, *J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 1218-1225
- [11] M.R. Webb, F.J. Andrade, G.M. Hieftje, High-throughput elemental analysis of small aqueous samples by emission spectrometry with a compact, atmospheric-pressure solution-cathode glow discharge, *Anal. Chem.* 79 (2007) 7807-7812
- [12] K. Greda, P. Jamroz, A. Dzimitrowicz, P. Pohl, Direct elemental analysis of honeys by atmospheric pressure glow discharge generated in contact with a flowing liquid cathode, *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (2015) 154-161
- [13] M. Gorska, P. Pohl, Comparison of the performance of atmospheric pressure glow discharges operated between a flowing liquid cathode and either a pin-type anode or a helium jet anode for the Ga and In determination by the optical emission spectrometry, *Talanta* 226 (2021) 122155

- [14] J. Yu, S. Yang, D. Sun, Q. Lu, J. Zheng, X. Zhang, X. Wang, Simultaneously determination of multi metal elements in water samples by liquid cathode glow discharge-atomic emission spectrometry, *Microchem. J.* 128 (2016) 325-330
- [15] J. Yu, X. Zhang, Q. Lu, L. Yin, F. Feng, H. Luo, Y. Kang, Liquid cathode glow discharge as an excitation source for the analysis of complex water samples with atomic emission spectrometry, *ACS Omega* 5 (2020) 19541-19547
- [16] W.C. Davis, R.K. Marcus, An atmospheric pressure glow discharge optical emission source for the direct sampling of liquid media, *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001) 931-937
- [17] M.R. Webb, F.J. Andrade, G.M. Hieftje, Use of electrolyte cathode glow discharge (ELCAD) for the analysis of complex mixtures, *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (2007) 766-774
- [18] X. Liu, Z. Zhu, D. He, H. Zheng, Y. Gan, N.S. Belshaw, S. Hu, Y. Wang, Highly sensitive elemental analysis of Cd and Zn by solution anode glow discharge atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 31 (2016) 1089-1096
- [19] M. Gorska, K. Greda, P. Pohl, Determination of bismuth by optical emission spectrometry with liquid anode/cathode atmospheric pressure glow discharge, *J. Anal. At. Spectrom.* 36 (2021) 165-177
- [20] Z. Cai, Z. Wang, Enhancement of emission from arsenic in enclosed solution anode glow discharge system using hydrogen-helium mixture and propionic acid - a preliminary study, *Spectrochim. Acta B* 199 (2023) 106578
- [21] J. Yu, L. Cui, Q. Lu, J. Li, Y. Feng, B. Wang, X. Ma, Integration of flow injection-liquid anode glow discharge-fiber spectrometer: a compact analysis system for highly sensitive determination of Hg in water and ore samples, *Spectrochim. Acta B* 186 (2021) 10631
- [22] R. Shekhar, Improvement of sensitivity of electrolyte cathode discharge atomic emission spectrometry (ELCAD-AES) for mercury using acetic acid medium, *Talanta* 93 (2012) 32-36
- [23] T. Cserfalvi, P. Mezei, Operating mechanism of the electrolyte cathode atmospheric glow discharge, *Fresenius J. Anal. Chem.* 355 (1996) 813-819
- [24] Q. He, Z. Zhu, S. Hu, Plasma-induced vapor generation technique for analytical atomic spectrometry, *Rev. Anal. Chem.* 33 (2014) 111-121
- [25] X. Liu, Z. Zhu, P. Xing, H. Zheng, S. Hu, Plasma induced chemical vapor generation for atomic spectrometry: a review, *Spectrochim. Acta B* 167 (2020) 105822
- [26] X. Wu, W. Yang, M. Liu, X. Hou, C. Zheng, Vapor generation in dielectric barrier discharge for sensitive detection of mercury by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 1204-1209
- [27] P. Jamroz, K. Greda, A. Dzimitrowicz, K. Swiderski, P. Pohl, Sensitive determination of Cd in small-volume samples by miniaturized liquid drop anode atmospheric pressure glow discharge optical emission spectrometry, *Anal. Chem.* 89 (2017) 5729-5733

- [28] R.A. Dunlap, *Experimental Physics: Modern Methods*, Oxford University Press Inc., Oxford, UK, **1988**
- [29] S. Muralikrishna, K. Sureshkumar, T.S. Varley, D.H. Nagaraju, T. Ramakrishnappa, In situ reduction and functionalization of graphene oxide with l-cysteine for simultaneous electrochemical determination of cadmium(II), lead(II), copper(II), and mercury(II) ions, *Anal. Methods* **6** (2014) 8698-8705
- [30] O. Sayar, K. Mehrani, F. Hoseinzadeh, A. Mehrani, O. Sadeghi, Comparison of the performance of different modified graphene oxide nanosheets for the extraction of Pb(II) and Cd(II) from natural samples, *Microchim. Acta* **181** (2014) 313-320
- [31] R. Sitko, P. Janik, B. Zawisza, E. Talik, E. Margui, I. Queralt, Green approach for ultratrace determination of divalent metal ions and arsenic species using totalreflection X-ray fluorescence spectrometry and mercapto-modified graphene oxide nanosheets as a novel adsorbent, *Anal. Chem.* **87** (2015) 3535-3542
- [32] X. Liu, Z. Zhu, H. Li, D. He, Y. Li, H. Zheng, Y. Gan, Y. Li, N.S. Belshaw, S. Hu, Liquid spray dielectric barrier discharge induced plasma–chemical vapor generation for the determination of lead by ICPMS, *Anal. Chem.* **89** (2017) 6827-6833
- [33] Y. Qi, X. Mao, J. Liu, X. Na, G. Chen, M. Liu, C. Zheng, Y. Qian, In situ dielectric barrier discharge trap for ultrasensitive arsenic determination by atomic fluorescence spectrometry, *Anal. Chem.* **90** (2018) 6332-6338
- [34] Q. He, Z. Zhu, S. Hu, Plasma-induced vapor generation technique for analytical atomic spectrometry, *Rev. Anal. Chem.* **33** (2014) 111-121
- [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
- [36] Z. Zhu, Q. He, Q. Shuai, H. Zheng, S. Hu, Solution cathode glow discharge induced vapor generation of iodine for determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **25** (2010) 1390-1394
- [37] Z. Zhu, C. Huang, Q. He, Q. Xiao, Z. Liu, S. Zhang, S. Hu, On line vapor generation of osmium based on solution cathode glow discharge for the determination by ICP-OES., *Talanta* **106** (2013) 133-136
- [38] X. Liu, Z. Liu, Z. Zhu, D. He, S. Yao, H. Zheng, S. Hu, Generation of volatile cadmium and zinc species based on solution anode glow discharge induced plasma electrochemical processes, *Anal. Chem.* **89** (2017) 3739-3746

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

W 01.2018 r. rozpocząłem realizację projektu badawczego (2017/24/C/ST4/00325, NCN), w którym przewidziany był 3-miesięczny wyjazd do Leibniz Institute for Analytical Sciences - ISAS (Dortmund, Niemcy). Wyjazd odbył się w okresie 09.2018-12.2018 r. i w jego trakcie planowałem zastosować SAGD jako źródło jonizacji w spektrometrii mas. Argumentem przemawiającym za wyjazdem do ISAS było to, że grupa prof. Joachima Franzke (opiekun naukowy) specjalizuje się w rozwoju mikroplazmowych źródeł jonizacji. Instytut posiadał liczne spektrometry mas, co dało mi możliwość dogłębnego poznania nowej techniki analitycznej. Pomimo licznych prób i dużego doświadczenia opiekuna naukowego w tematyce mikroplazmowych źródeł jonizacji, nie udało mi się zarejestrować stabilnych i intensywnych sygnałów pochodzących od jonów metali i jonów substancji organicznych obecnych w próbce. Celem odtworzenia wyników raportowanych wcześniej w literaturze (Schwartz *et al.*, Anal. Chim. Acta 950 (2017) 119), podjąłem także próbę zastosowania SCGD jako źródła jonów; niestety, również w tym przypadku nie udało się osiągnąć zamierzonego efektu.

W dalszej części stażu miałem możliwość zarejestrowania widm emisyjnych pulsacyjnego wyładowania typu SAGD techniką analizy czasowo-rozdzielczej (*ang. time-resolved analysis*, TRA). Mimo, że wykonywanie pomiarów w trybie TRA nie przyniosło poprawy charakterystyki analitycznej badanego układu, to pozwoliło mi zapoznać się z zupełnie nowym podejściem do pomiarów spektroskopowych. Jest to o tyle cenne doświadczenie, że moja macierzysta jednostka naukowa nie posiada niezbędnej aparatury do wykonywania tego typu pomiarów i w moim środowisku jest to zagadnienie nowe.

Pod koniec stażu rozpocząłem badania nad wpływem małocząsteczkowych związków organicznych na morfologię widma emisyjnego SAGD. Eksperymenty wykonałem we współpracy z innymi pracownikami ISAS, a ich efekty zostały przedstawione we wspólnej publikacji naukowej (Greda *et al.*, Talanta 204 (2019) 304).

W okresie 01.2017-09.2020 r. współpracowałem z firmą Apeiron Synthesis S.A. W 2018 r. brałem udział w badaniach nad nowym układem katalitycznym do polimeryzacji dicyklopentadienu, który zapewniałby wysoką wydajność reakcji, a jednocześnie charakteryzowałby się biernością w temperaturze pokojowej. W momencie rozpoczynania badań firma dysponowała układami katalitycznymi, które po zmieszaniu z monomerem mogły być przechowywane jedynie przez kilka godzin. Rezultatem naszych badań była formuła,

która mogła być przechowywana i transportowana nawet przez 4 tygodnie, a po zainicjowaniu, polimeryzacja przebiegała z blisko 100% wydajnością. To odkrycie pozwoliło firmie wprowadzić na rynek łatwą w użyciu żywicę, która polimeryzując daje materiał o unikalnych właściwościach mechanicznych i wysokiej odporności termicznej. Wcześniej firma sprzedawała prekatalizator w stanie stałym, który należało przed użyciem rozpuścić w odpowiednim rozpuszczalniku, otrzymany roztwór wkropić do monomeru, a następnie niezwłocznie zużyć całą partię żywicy. Przedsiębiorstwo złożyło międzynarodowy wniosek o ochronę prawną produkowanych układów katalitycznych (jestem współautorem tego wniosku).

W ostatnim okresie pracy w Apeiron Synthesis S.A. zajmowałem się odzyskiwaniem rutenu z odpadów poreakcyjnych (w ramach projektu badawczego, BWU-1/2019/M8). Zoptymalizowałem metodę chemicznego utleniania odpadów rutenowych i destylacji powstającego tlenku rutenu (VIII). Wykorzystując doświadczenie zdobyte w przedsiębiorstwie, wprowadziłem do programu zajęć studenckich ćwiczenie laboratoryjne, którego celem jest oznaczanie śladowych ilości rutenu w odpadach przemysłowych.

Obecnie współpracuję z grupą badawczą dr. Jana Kratzera z Instytutu Chemii Analitycznej Czeskiej Akademii Nauk. Biorąc pod uwagę podobne zainteresowania naukowe oraz wysoki poziom badań prowadzonych w Instytucie, w 2021 r. złożyłem wniosek o sfinansowanie ponad półrocznego stażu badawczego w programie im. Mieczysława Bekkera (Narodowa Agencja Wymiany Akademickiej). Niestety, nie udało mi się otrzymać finansowania, ale część proponowanych przeze mnie badań została uwzględniona we wniosku grantowym (złożonym wspólnie ze stroną czeską w ramach konkursu Weave Unisono, NCN), który jest finansowany od 01.2023 r. (2022/04/Y/ST4/00055). W ramach tego projektu wyjechałem na 2 tygodnie do Instytutu Chemii Analitycznej w Pradze, gdzie prowadziłem badania nad zastosowaniem mikroplazmy wyładowania jarzeniowego (ang. *atmospheric pressure glow discharge*, APGD) jako atomizera wodorków As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn i Te w absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Rzeczony projekt potrwa do 12.2025 r. i w jego trakcie planuję jeszcze jeden wyjazd do Instytutu Chemii Analitycznej w Pradze i Brnie. W drugim z ośrodków będę wykonywał pomiary widm emisyjnych APGD w trybie TRA, co pozwoli mi nabyć większe doświadczenie w zastosowaniu techniki, z którą spotkałem się w po raz pierwszy w 2018 r. podczas stażu w ISAS. Dotychczasowe efekty prowadzonych badań z grupą dr. Jana Kratzera zostały przedstawione w 5 wystąpieniach konferencyjnych i 1 publikacji (Gręda *et al.*, Spectrochim. Acta B 213 (2024) 106879). Na dzień składania niniejszego wniosku niemal ukończone są 2 kolejne publikacje oraz planowane jest napisanie wspólnego rozdziału do anglojęzycznej monografii naukowej traktującej o analitycznym wykorzystaniu mikroplazmy.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

1. W latach 2021/2022; 2022/2023 i 2023/2024 byłem opiekunem naukowym 10 zakończonych projektów inżynierskich i 7 zakończonych prac magisterskich.
2. W latach 2018-2021 byłem promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim mgr. inż. Krzysztofa Świderskiego. Tytuł rozprawy: *Charakterystyka i zastosowanie w analizie pierwiastkowej mikrowyładowań generowanych w kontakcie z cieczą.*
3. Od 10.2024 r. jestem promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim mgr inż. Klaudii Kowalczyk. Roboczy tytuł rozprawy brzmi: *Studium nad wyladowaniem jarzeniowym generowanym w kontakcie z ciekłą elektrodą pod ciśnieniem różnym od atmosferycznego.*
4. Wprowadziłem do programu kursu „Analiza środowiskowa, żywności i leków” nowe ćwiczenie laboratoryjne pt. *Oznaczanie Ca, K, Mg i Na w wodach z wykorzystaniem metody OES ze wzbudzeniem w mikroplazmie.* Jako źródło mikroplazmy wykorzystuję układ do generowania SCGD.
5. Wprowadziłem do programu kursu „Analiza próbek środowiskowych i przemysłowych” nowe ćwiczenie pt. *Oznaczanie zawartości rutenu w odpadach przemysłowych.*
6. Brałem udział w XXV Dolnośląskim Festiwalu Nauki, podczas którego prowadziłem warsztaty laboratoryjne pt. *Na tropie pierwiastków toksycznych.* Celem spotkania było pokazanie uczniom liceów pracy laboratorium analitycznego oraz wykonanie przez nich oznaczenia zawartości wybranych metali ciężkich w próbkach wód.
7. Kilukrotnie brałem udział w nagraniach materiałów wideo promujących działalność Katedry Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej.
8. Prowadziłem zajęcia z zakresu *Chemii pola walki* dla żołnierzy Wojsk Obrony Terytorialnej.

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

Nie dotyczy

.....Krzysztof Gręda.....
(podpis wnioskodawcy)