

dr hab. Izabela Komorowicz  
Zakład Analizy Śladowej, Wydział Chemii  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
e-mail: iza.k@amu.edu.pl

Poznań, 8 grudnia 2023 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Moniki Górskiej pt.: „Nowe zastosowania zimnych plazm atmosferycznych generowanych w kontakcie z cieczą do poprawy charakterystyki analitycznej metody spektrometrii emisyjnej”**

Praca doktorska Pani mgr inż. Moniki Górskiej została przygotowana pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Pawła Pohla. Badania zostały wykonane w Katedrze Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska traktuje o opracowaniu konstrukcji układów pomiarowych i rozwoju zminiaturyzowanych źródeł wzbudzenia wykorzystujących wyładowanie jarzeniowe oraz zastosowaniu opracowanych konstrukcji z wykorzystaniem zimnych plazm atmosferycznych do oznaczania nowych pierwiastków oraz poprawy charakterystyki analitycznej pierwiastków trudno oznaczalnych.

Rozprawa składa się z cyklu sześciu prac opublikowanych w czterech czasopismach anglojęzycznych oraz części napisanej w języku polskim zawierającej podstawy teoretyczne stosowanych układów pomiarowych, streszczenie treści artykułów oraz podsumowanie otrzymanych wyników badań zawartych w rozprawie. Publikacje składające się na dysertację tworzą spójny, powiązany tematycznie zbiór artykułów dotyczących nowo opracowanych układów pomiarowych, które zostały zastosowane do: a) analizy pierwiastkowej, b) poprawy parametrów charakteryzujących procedurę analityczną, c) modyfikacji etapu przygotowania próbek oraz etapu oznaczania. Wszystkie prace zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach, wysoko klasyfikowanych w swych kategoriach wg *Journal Citation Reports*, takich jak: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (IF = 4,351; 75 percentyl w *Analytical Chemistry*), *Talanta* (IF = 6,556; 91 percentyl w *Analytical Chemistry*), *Microchemical Journal* (IF = 5,304; 86 percentyl w *Analytical Chemistry*), *Analytical Methods* (IF = 4,351; 66 percentyl

w *Analytical Chemistry*). We wszystkich pracach Doktorantka jest pierwszą i korespondencyjną Autorką.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Moniki Górskiej rozpoczyna się wykazem zastosowanych skrótów w treści rozprawy, następnie Doktorantka zamieściła spis publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej oraz streszczenie pracy w języku polskim i angielskim. Kolejny rozdział o tytule „Podstawy teoretyczne” opisuje alternatywne źródła wzbudzenia w optycznej spektrometrii emisyjnej, które charakteryzują się niewielkimi rozmiarami, prostą konstrukcją oraz niskim kosztem zakupu i eksploatacji. Źródła, które posiadają wymienione cechy, będą przedmiotem badań Doktorantki, dlatego we wspomnianym rozdziale Doktorantka wyjaśniła działanie tych układów, czyli mikroplazmowych źródeł wzbudzenia, takich jak wyładowanie jarzeniowe generowane w kontakcie z anodą i katodą, odpowiednio: FLA APGD i FLC APGD, uwzględniając takie zagadnienia jak transport analitów do plazmy, morfologię widma czy charakterystykę analityczną proponowanych metod. Ostatni aspekt jest niezwykle ważny z punktu widzenia chemika analityka, ponieważ niektóre z parametrów wyznaczanych dla danej procedury analitycznej, takie jak precyzja czy granica wykrywalności, są szczególnie istotne i najczęściej brane pod uwagę podczas porównywania metod analitycznych. Doktorantka na podstawie swoich teoretycznych rozważań stwierdza, że układy pomiarowe, które będą stosowane w badaniach, zwłaszcza układ FLA APGD (lub FLA APGD w połączeniu z generowaniem lotnych wodorków), mogą być ciekawą alternatywą dla techniki ICP-OES. Mimo, iż doniesienia literaturowe wskazują na możliwość oznaczania znacznie mniejszej liczby pierwiastków, to dla niektórych technika FLA APGD może być rzeczywiście konkurencyjna ze względu na znaczną poprawę wydajności transportu do wyładowania co przekłada się na wzrost intensywności linii emisyjnych, a więc polepszenie granic wykrywalności. W dalszej części mgr inż. Monika Górka opisuje efekty matrycowe, które mogą stanowić duży problem podczas analizy pierwiastkowej przy użyciu wspomnianych układów pomiarowych i stanowią niewątpliwe ograniczenie ich stosowania. W ostatniej części rozdziału dotyczącej rozważań teoretycznych, Doktorantka przybliżyła zastosowanie wyładowań APGD w analizie pierwiastkowej i przedstawia aktualne dążenia naukowców nakierowane na zmniejszenie natężenia przepływu roztworu w konstruowanych układach w celu ograniczenia zużycia materiałów badawczych. Poruszone zostają więc zagadnienia dotyczące generowania wyładowania w trybie z wiszącą kroplą, działania układów APGD w trybie analizy przepływowo-wstrzykowej, czy stosowania techniki HG jako techniki wprowadzania analitów do plazmy. W niniejszym rozdziale Doktorantka opisała również, w oparciu o literaturę, niezwykle ważne z analitycznego punktu widzenia kwestie związane z przygotowaniem próbki, doбором sposobu kalibracji, co bezpośrednio wiąże się z występowaniem efektów matrycowych, czy zapewnieniem spójności pomiarowej wyników analizy. Omówiona część pracy została oparta o fachową literaturę przedmiotu co wskazuje na dogłębną analizę tematyki przez Autorkę. Bibliografia oparta jest na 129 pozycjach literaturowych.

Prace Pani mgr inż. Moniki Górskiej zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopiśmie o wysokich współczynnikach wpływu, a przed opublikowaniem zostały poddane wnikliwej ocenie anonimowych recenzentów oraz redaktorów danych czasopiśmie. Moją rolą i obowiązkiem jako recenzenta jest ich ponowna ocena, którą przedstawiam poniżej.

[D1] Praca dotyczy oznaczania bizmutu z zastosowaniem metod FLA-APGD-OES i FLC-APGD-OES. Pierwiastek ten nie był wcześniej oznaczany z użyciem tego rodzaju źródeł wzbudzenia. Celem Doktorantki oraz głównym osiągnięciem przeprowadzonych badań było zastosowanie wymienionych metod i uzyskanie lepszej czułości oznaczania bez użycia techniki HG. Cel ten udało się zrealizować przy zastosowaniu metody FLA-APGD-OES, która charakteryzowała się znacznie niższymi granicami wykrywalności niż metoda FLC-APGD-OES. Pani mgr inż. Monika Górską wykazała, że wpływ jonów towarzyszących, które powodują znaczne efekty matrycowe, można z powodzeniem wyeliminować stosując metodę dodatku wzorca bez konieczności dodatkowego postępowania z próbką.

[D2] Praca dotyczy wykorzystania metod FLA-APGD-OES i FLC-APGD-OES do bezpośredniego oznaczania Br i Cl w próbkach wody i soków. Głównym osiągnięciem pracy jest zastosowanie wspomnianych układów po raz pierwszy do analizy anionów. Wyznaczone granice wykrywalności okazały się być stosunkowo wysokie, było to jednak wystarczające stężenie, aby móc oznaczać Cl w próbkach rzeczywistych przy zastosowaniu metody FLA-APGD-OES. Dodatkowo, Doktorantka zbadała odporność metody na obecność efektów matrycowych powodowanych przez potencjalne składniki nieorganiczne i wykazała, że metoda FLA-APGD-OES może być stosowana do analizy próbek zawierających szerszy zakres stężeń kwasów, co jest bardzo pomocne w przypadku analizy próbek po mineralizacji.

[D3] Niniejsza praca traktuje o zastosowaniu metod FLA-APGD-OES i FLC-APGD-OES sprzężonych z generowaniem lotnych par do oznaczania Br. Praca ta jest drugim przykładem wykorzystania obu metod do oznaczania Br, lecz pierwszym, w którym został użyty  $\text{KMnO}_4$  do reakcji z anionami, co niewątpliwie stanowi nowe podejście badawcze w analityce. Głównym osiągnięciem przeprowadzonych badań jest opracowanie procedur analitycznych dedykowanych oznaczaniu Br metodami CVG-FLA-APGD i CVG-FLC-APGD z uzyskaniem granic wykrywalności wynoszących odpowiednio:  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  i  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ . Wartości DL były niższe w obu przypadkach w porównaniu z układami FLA-APGD i FLC-APGD niesprzężonymi z technikami HG/CVG. Obie metody wykorzystano do oznaczania bromu w wodzie z dodatkiem tego pierwiastka, a pomiar charakteryzował się wysoką precyzją i poprawnością.

[D4] W kolejnej pracy Pani mgr inż. Monika Górską wykorzystwała nowatorski system mikroplazmowy APGD w kontakcie z ciekłą anodą z zastosowaniem techniki generowania wodorków w celu polepszenia granic wykrywalności dla As, Bi, Hg, Sb i Se. Głównym osiągnięciem pracy jest uzyskanie wyraźnie lepszych granic wykrywalności dla Bi i Hg w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla tych pierwiastków z zastosowaniem układu FLA-APGD, wcześniej znanymi z literatury przedmiotu. Praca zawiera również cenne wskazówki dotyczące chociażby konieczności stosowania dłuższych czasów płukania układu w przypadku Hg i Se z powodu efektów pamięci. Mimo, że uzyskane wartości granic wykrywalności są gorsze niż te, które można uzyskać za pomocą wielkogabarytowych urządzeń pomiarowych, zaproponowany przez Autorkę układ HG-FLA-APGD może być z powodzeniem wykorzystany do oznaczania śladowych ilości As, Bi, Hg, Sb i Se z dużą dokładnością.

[D5] Praca dotyczy zastosowania układu FLC-APGD do oznaczania wybranych litowców i berylowców tj., Na, K, Ca i Mg w próbkach soków. Istotnym problemem rozwiązany przez Doktorantkę w niniejszej pracy, stanowiącym jej główne osiągnięcie, była kwestia

przygotowania próbek do analizy. Doktorantka zdecydowała się na uproszczony sposób przygotowania próbek, stosując wyłącznie rozcieńczenie i zakwaszenie próbek zamiast ich mineralizacji. Zastosowanie optymalnych parametrów zakwaszenia i rozcieńczenia umożliwiło oznaczenie K i Na przy użyciu kalibracji interpolacyjnej, natomiast w przypadku Ca i Mg konieczne było zastosowanie kalibracji ekstrapolacyjnej ze względu na obecność efektów matrycowych. Opracowana przez mgr inż. Monikę Górską metoda FLC APGD OES zapewnia wiarygodne wyniki oznaczania wymienionych pierwiastków z dużą dokładnością i precyzją oraz niskimi granicami wykrywalności.

[D6] W ostatniej pracy Doktorantka przedstawiła badania dotyczące oznaczania Na, K, Ca i Mg, a także Zn przy użyciu systemu FLC-APGD-OES w wybranych napojach spożywanych przez sportowców. Autorka zbadała wpływ zawartości cukru na sygnały analitów stosując uproszczoną procedurę przygotowania próbek. Głównym osiągnięciem pracy było opracowanie procedury analitycznej umożliwiającej bezpośrednio oznaczanie Na, K, Ca, Mg i Zn w próbkach po ich rozcieńczeniu i zakwaszeniu przy użyciu standardowej kalibracji metodą serii wzorców (poza oznaczeniem magnezu w kilku próbkach). Opracowana metoda może być alternatywą do metody ICP-OES, FAAS czy AFS, ponieważ charakteryzuje się ona podobnymi granicami wykrywalności, a nie wymaga czasochłonnego i kosztownego przygotowania próbek.

W mojej ocenie niniejsza rozprawa doktorska jest napisana poprawnym językiem naukowym, z niewielką ilością błędów stylistycznych, a poruszone w niej zagadnienia zostały merytorycznie wyjaśnione. Poniżej przedstawiam kilka uwag i pytań do których chciałabym, aby Doktorantka ustosunkowała się podczas obrony rozprawy doktorskiej.

1. Praca [D4] Proszę o wyjaśnienie, dlaczego Doktorantka do oceny poprawności wyników otrzymanych dla Hg zastosowała certyfikowany materiał odniesienia ERM-CA713? Jest to CRM ścieków, a w pracy badano próbki różnego rodzaju wód, ale nie ścieków.
2. Praca [D4] Zastanawia mnie, dlaczego próbki, w których Doktorantka oznaczała Bi i Se, zostały poddane mineralizacji, co spowodowało konieczność ich rozcieńczenia i w konsekwencji przyczyniło się do faktu, że stężenie Se w tak przygotowanych próbkach było poniżej granicy wykrywalności. Proszę o wyjaśnienie.
3. Praca [D4] Ponieważ badane próbki nie zawierały oznaczalnych zawartości analizowanych pierwiastków Doktorantka zastosowała dodatek analitów w stężeniach nieprzekraczających zaleceń Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska, czego efektem było uzyskanie wyników dla Se, które są nieznacznie niższe niż granica wykrywalności. Czy nie lepiej byłoby zastosować minimalnie większy dodatek, ale uzyskać wiarygodne wyniki oznaczania dla Se?
4. Rozdział 6.4. Zastanawia mnie stwierdzenie Doktorantki: „przeprowadzenie mineralizacji wiąże się z wieloma niedogodnościami, wśród których wyróżnić można długi czas przygotowania próbki (ok. 5-10 godzin)”. Proszę o wyjaśnienie jaki sposób mineralizacji Doktorantka miała na myśli.
5. W podsumowaniu pracy [D3] Doktorantka wspomniała, że zastosowanie opracowanej metody mogłoby w przyszłości zostać rozszerzone o oznaczanie innych analitów

anionowych, takich jak:  $F^-$ ,  $I^-$  czy  $S^{2-}$ . Interesuje mnie jak Doktorantka podeszłaby do tego zagadnienia szczególnie chcąc poszerzyć zastosowanie metody o jon fluorkowy.

6. W rozprawie doktorskiej brakuje numeracji stron, co utrudniało recenzowanie pracy.

Podsumowując moją ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Moniki Górskiej stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa z pewnością jest dziełem wzbogacających wiedzę na temat zminiaturyzowanych, alternatywnych źródeł wzbudzenia mających zastosowanie w analizie pierwiastkowej. Mimo że układy, które Doktorantka skonstruowała i wykorzystwała w swoich badaniach nie są uniwersalne, a w zasadzie znajdują zastosowanie w oznaczaniu jedynie kilkunastu pierwiastków, czyli znacznie mniejszej liczby niż przy użyciu technik wielkogabarytowych, niewątpliwie stanowią one alternatywę choćby dla techniki ICP-OES, szczególnie w przypadku oznaczania konkretnych analitów. Układy te charakteryzują się prostotą, miniaturyzacją oraz mniejszym zużyciem odczynników, co wpisuje się w zasady „zielonej chemii” i przekłada bezpośrednio na koszty analiz. Dodatkowo, połączenie układów FLA APGD i FLC APGD z technikami HG i CVG, poszerza możliwości tych układów poprzez redukcję efektów matrycowych oraz polepszenie granic wykrywalności.

Chcę podkreślić wysoki poziom merytoryczny badań przeprowadzonych przez Panią mgr inż. Monikę Górską, co wskazuje na kompetencje Doktorantki w zakresie chemii analitycznej, spektrometrii atomowej i konstrukcji zminiaturyzowanych źródeł wzbudzenia. Podjęty przez Panią mgr inż. Monikę Górską temat badawczy jest bardzo interesujący, a jakość przeprowadzonych badań jest wysoka, co potwierdza opublikowanie wyników Jej badań w bardzo dobrych czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym o wysokim współczynniku wpływu. Świadczy to również o umiejętności rozwiązywania postawionych problemów badawczych i samodzielnego prowadzenia badań naukowych przez Doktorantkę. Biorąc powyższe pod uwagę, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Moniki Górskiej spełnia warunki stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Wnoszę zatem do Rady Naukowej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Moniki Górskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Małgorzata Komaromicz*