



dr hab. inż. Ewa Stanisz

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
INSTYTUT CHEMII I ELEKTROCHEMII TECHNICZNEJ

ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

tel.: +48 (61) 665-2005

e-mail: ewa.stanisiz@put.poznan.pl

www.fct.put.poznan.pl

Poznań, 14 grudnia 2023 roku

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr inż. Moniki GÓRSKIEJ

pt. „Nowe zastosowanie zimnych plazm atmosferycznych generowanych w kontakcie z cieczą do poprawy charakterystyki analitycznej metody optycznej spektrometrii emisyjnej”

Wstęp

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana przez Panią mgr inż. Monikę Górską w Katedrze Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. inż. Pawła Pohla.

Głównym celem rozprawy było zwiększenie możliwości analitycznych optycznej spektrometrii emisyjnej (OES; ang. *Optical Emission Spectrometry*) poprzez zastosowanie w miejsce klasycznie stosowanej plazmy sprzężonej indukcyjnie (ICP; ang. *Inductively Coupled Plasma*) zminiaturyzowanych źródeł wzbudzenia w postaci wyładowania jarzeniowego generowanego pod ciśnieniem atmosferycznym z ciekłą anodą lub katodą (ang. FLC/FLA-APGD; *Flowing Liquid Anode/Cathode Atmospheric Pressure Glow Discharge*). Autorka postawiła sobie za cel zastosowanie opracowanych metod, opartych na FLC-APGD-OES i FLA-APGD-OES, do oznaczania wybranych pierwiastków w próbkach rzeczywistych. Aby zrealizować te cele Autorka w pierwszej kolejności musiała zaproponować odpowiednie układy wyładowcze oraz sprzęgnąć je z detektorem. W przypadku wybranych pierwiastków, tworzących lotne formy, należało również dokonać sprzęgnięcia badanych układów APGD z technikami generowania wodorków i „zimnych” par (HG; CV; ang. *Hydride Generation; Cold Vapour Generation*).

Zaproponowana w dysertacji tematyka badań jest nowatorska i ważna zarówno z naukowego jak i praktycznego punktu widzenia. Praca stanowi również udaną kontynuację, prowadzonych w Zespole profesora Pohla, badań nad poszukiwaniem nowych, tanich w eksploatacji i zminiaturyzowanych źródeł wzbudzenia, które mogłyby być wykorzystywane w optycznej spektrometrii emisyjnej. W układach tych transport substancji oznaczanych do strefy, w której następuje wzbudzenie

jest efektem samego wyładowania. W związku z tym nie ma potrzeby stosowania specjalnych układów wprowadzania próbek, składających się z komór mgielnych oraz rozpylaczy pneumatycznych, jak to ma miejsce w komercyjnie dostępnych spektrometrach emisyjnych ze wzbudzeniem w ICP lub MIP (ang. *Microwave Induced Plasma*). Jednocześnie wyładowanie zachodzące w atmosferze powietrza pozwala na ograniczenie stosowania gazów nośnych (i plazmowych) oraz urządzeń kontrolujących ich przepływ. Natomiast niska moc generowanego wyładowania zmniejsza zużycie energii, a możliwość miniaturyzacji i prowadzenia pomiarów ciągłych czyni te układy ekonomicznymi i atrakcyjnymi analitycznie rozwiązaniami. W praktyce układy APGD, sprzęgane są najczęściej z OES jako detektorem i mogą działać zarówno w połączeniu z przepływową analizą wstrzykową oraz z technikami chemicznego generowania par (CVG; ang. *Chemical Vapour Generation*), umożliwiającymi znaczne obniżenie granic wykrywalności niektórych pierwiastków.

Ogólna ocena rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do opinii rozprawa doktorska napisana jest w języku polskim, w formie monografii. Oparta jest na 6 publikacjach, których Pani mgr inż. Górka jest współautorem i nie mam wątpliwości, że Doktorantka miała w tych badaniach istotną rolę. Na uznanie zasługuje fakt, że w każdym przypadku jest Ona pierwszym i korespondencyjnym autorem, co świadczy o jej znaczącym wkładzie w wykonanie badań. Doktorantka deklaruje swój udział również w sformułowaniu i identyfikacji problemu naukowego poruszanego w pracach oraz opracowywaniu metodologii badań, co jest o tyle cenne, że publikacje posiadają jedynie dwóch lub trzech Autorów. Wszystkie czasopisma, w których zawarte są publikacje, rejestrowane są na liście JRC (ang. *Journal Citation Reports*) i mają wysokie współczynniki oddziaływania (IF; ang. *Impact Factor*, na rok 2022) pomiędzy 3,1 a 6,1. Sumaryczny IF dla tych prac wynosi 26,9. Należy dodać, że aktualna liczba punktów przyznanych przez MEiN w przypadku trzech prac wynosi 140 pkt. a dla pozostałych publikacji 100 pkt.

W monografii Autorka zawarła następujące rozdziały: lista stosowanych akronimów, spis publikacji naukowych stanowiących podstawę dysertacji, streszczenie w języku polskim i angielskim, opis podstaw teoretycznych, opis publikacji naukowych stanowiących podstawę rozprawy, w którym zawarła cel pracy, podsumowanie i wnioski, bibliografię oraz kopie publikacji tworzących cykl wraz z oświadczeniami o współautorstwie. Tekst został poprawnie przygotowany, a oprawa graficzna w postaci tabel, wykresów i rysunków ułatwia śledzenie prezentowanych wyników. *Zdaniem recenzentki zastosowanie akapitów w tekście poprawiłoby jego przejrzystość, natomiast numeracja stron ułatwiłaby dyskusję pracy.*

Niestety, w treści dysertacji nie znalazłam informacji o uczestniczeniu Doktorantki w realizacji jakichkolwiek grantów, staży lub współautorstwie wystąpień na konferencjach krajowych czy

zagranicznych. Wszystkie wymienione powyżej aktywności naukowe są, zadaniem recenzentki, ważne dla rozwoju ścieżki naukowej młodego naukowca.

Część pt. „**Podstawy teoretyczne**” jest dość zwięzła i w poprawny sposób nakreśla problematykę badań. Doktorantka, cytując 114 pozycji literaturowych, umiejętnie wprowadza czytelnika w podstawy i zasady działania układów FLA-APGD i FLC-APGD. Pozytywnie oceniam wybór literatury, dokonany przez Doktorantkę. Bardzo istotna jest przedstawiona charakterystyka analityczna metod wykorzystujących wymienione układy, co w wyraźny sposób udowadnia możliwość praktycznego zastosowania proponowanych źródeł wzbudzenia. W części tej Autorka niejednokrotnie odwołuje się do swoich prac, co uważam za cenne. Daje to pogląd czytelnikowi na umiejscowienie tematyki poruszanej w recenzowanej rozprawie na tle dokonań innych zespołów badawczych. Autorka często przedstawia i omawia zjawiska czy problemy niewyjaśnione w pełni w literaturze (np. związane z mechanizmem atomizacji i wzbudzenia analitów w omawianych źródłach wzbudzenia czy powstawania interferencji matrycowych w FLC-APGD) co jest bardzo istotne, gdyż wskazuje na umiejętność analizowania danych literaturowych i krytycznego podejścia Doktorantki do badanych zjawisk.

Najistotniejszą częścią dysertacji jest rozdział 6 pt. „**Opis publikacji naukowych**” stanowiących podstawę dysertacji. Ten swoisty „przewodnik” po dokonaniach Doktorantki czyta się z przyjemnością. W sposób niezwykle uporządkowany przedstawiła kolejne zagadnienia umieszczone w publikacjach z cyklu, nawiązując do literatury i naświetlając wszystkie niezbędne problemy tak, aby cel pracy i wyniki badań były zrozumiałe.

Doktorantka wykazała się umiejętnością prowadzenia pracy badawczej i w sposób poprawny sformułowała końcowe wnioski na podstawie obszernego i wartościowego materiału doświadczalnego. Prace eksperymentalne były prowadzone z wykorzystaniem techniki optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w zminiaturyzowanych źródłach FLC-APGD i FLA-APGD do oznaczania wybranych pierwiastków w próbkach środowiskowych i żywności.

O ile cały rozdział 6, poświęcony publikacjom stanowiącym cykl, Autorka zamyka końcowym podsumowaniem i wnioskami, to w przypadku każdego z podrozdziałów tej części dysertacji tj. 6.2. (dotyczącego publikacji **D1** i **D2**), 6.3. (publikacje **D3** i **D4**) oraz 6.4. (publikacje **D5** i **D6**) takiego częściowego podsumowania zabrakło. *Zdaniem recenzentki warto by było podsumować poszczególne osiągnięcia, czy też wskazać nowości lub podkreślić oryginalność rozwiązań proponowanych przez Doktorantkę...*

Ocena publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej

W **pracach D1 i D2** opisano badania nad zwiększeniem możliwości analitycznych układów FLA-APGD i FLC-APGD do oznaczania pierwiastków, które wcześniej nie były oznaczane z użyciem

tego rodzaju źródeł wzbudzenia, tj. Bi, Br i Cl. Należy zaznaczyć, że oznaczenie Bi było przeprowadzone bez konieczności generowania jego lotnych form. W celu zbadania przydatności opracowanych metodyk do analizy próbek rzeczywistych, oznaczono Bi, Br i Cl w próbkach wód, natomiast Bi i Cl w próbkach wód i soków. Oznaczenie Bi wykonano z zastosowaniem układu FLA-APGD, podczas gdy do oznaczenia Br i Cl wykorzystano oba badane układy. Ze względu na obserwowane podczas badań silne efekty matrycowe w przypadku Bi, kalibrację prowadzono z zastosowaniem techniki dodatku wzorca. Z kolei w przypadku Br i Cl, jako technikę kalibracji wykorzystano zarówno technikę dodatku wzorca jak i krzywej wzorcowej. W przypadku Bi, podczas sprawdzania poprawności metody analitycznej wykonano jedynie badanie odzysku, natomiast w przypadku Br i Cl, sprawdzono poprawność otrzymanych wyników poprzez obliczenie odzysku (Br) oraz porównanie otrzymanych wyników z wynikami otrzymanymi techniką odniesienia, tj. ICP-OES (Cl).

Zdaniem recenzentki *weryfikację uzyskanych wyników analitycznych można by było uzupełnić o analizę odpowiednich certyfikowanych materiałów odniesienia* (np. NIST SRM 1643f *Trace Elements in Water*), szczególnie dla Bi w wodzie, dla którego nie przeprowadzono oznaczeń techniką odniesienia. W przypadku publikacji **D1** i **D2** (ale również w **D3**) *nie znalazłam w tekście prac informacji o pochodzeniu układów FLA-APGD i FLC-APGD*. Jedynie w **D4** i **D6** przy opisie układów APGD pojawiają się cytowania, odpowiednio [20,36] oraz [28], odnoszące się do konstrukcji układów. W związku z tym mam pytanie *czy prezentowana konstrukcja jest dorobkiem Doktorantki?* Czy układy te zostały zaproponowane wcześniej, przez Zespół badawczy profesora Pohla? Rozumiem, że tak... Czy może do takowych Doktorantka wprowadziła jakieś modyfikacje, udoskonalenia? Te informacje są znaczące, szczególnie podczas oceny oryginalności osiągnięć prezentowanych przez Doktorantkę. W treści dysertacji nie znalazłam odpowiedzi na te pytania.

W **pracach D3 i D4** zbadano możliwości zastosowania układu FLA-APGD do oznaczania As, Bi, Br, Hg, Sb i Se po sprzęgnięciu tego źródła wzbudzenia z systemami chemicznego generowania lotnych form pierwiastków. Ze względu na to, że możliwości analityczne FLA są ograniczone do małej liczby pierwiastków, zastosowanie lotnych form analitów wydają się być rozwiązaniem obiecującym, mogącym poszerzyć możliwości analityczne układów z FLA czy FLC. Znanym jest fakt, że w FLA mechanizm transportu oznaczanych pierwiastków odbywa się właśnie poprzez generowanie ich lotnych indywiduów, które następnie zostają przetransportowane do plazmy. Dodatkowo, poprzez chemiczne generowanie ograniczyć można negatywny wpływ matrycy próbki na uzyskiwane sygnały analityczne, co jest istotne szczególnie w FLA. W tej części badań Doktorantka uzyskała sygnały analityczne dla pierwiastków (As, Sb i Se) nierejestrowanych w tym układzie wyładowczym podczas klasycznego wprowadzania próbek ciekłych i jednocześnie zbadała możliwość obniżenia granic wykrywalności dla Bi

i Hg. Znaczące jest, że dla Br wykorzystano po raz pierwszy reakcję z KMnO_4 w układzie APGD, w celu uzyskania lotnych form tego pierwiastka (Br_2).

W przypadku tej części badań mam pytanie dotyczące dyskusji wartości granicy wykrywalności (ang. DL; detection limit) dla Br. Wysoko oceniam fakt, iż udało się uzyskać wartości znacznie niższe w porównaniu z konwencjonalnym ICP-OES (publikacja D2). Jednak dane dotyczące wartości DL przedstawione dla układów CVG-FLA i CVG-FLC w pracy D3 i DL dla ICP-OES w pracy D2 pozwalają na obliczenie nieco innych wielokrotności obniżenia uzyskanych granic, niż te, które deklaruje Doktorantka w publikacji D3 (tj. 180 oraz 960, odpowiednio dla CVG-FLC-APGD i CVD-FLC-APGD). Proszę o krótki komentarz. W przypadku oznaczania Hg w układzie FLA-APGD (praca D4) Doktorantka do reakcji generowania „zimnych” par zaproponowała NaBH_4 (tetrahydroboran(III) sodu) o stężeniu 0,05%. Czy Doktorantka w toku badań brała pod uwagę zastosowanie SnCl_2 (chlorku cyny(II)) w tym samym celu? Jednocześnie proszę o sprecyzowanie, które z zaproponowanych metod w publikacji D4 wykorzystują technikę CV a które HG (uwzględniając, że dla techniki Chemical Vapour Generation stosowany skrót to CVG)?

W ostatniej części swoich badań (prace D5 i D6), Doktorantka zmierzyła się z niezmiernie ważnym problemem w analizie ilościowej, to jest efektywnym przygotowaniem próbek analitycznych o złożonej matrycy. Najczęściej próbki o takim charakterze wymagają przeprowadzenia procesu mineralizacji/roztwarzania na mokro w celu uniknięcia interferencji na etapie detekcji lub wykluczenia konieczności stosowania relatywnie czasochłonnej kalibracji techniką dodatku wzorca.

W badaniach zastosowano układ FLC-APGD i zaprezentowano wyniki oznaczeń Ca, K, Mg, Na i Zn w próbkach soków i napojów spożywanych przez sportowców, a uzyskane wyniki porównano z zastosowaniem techniki doniesienia, tj. ICP-OES. Zadowolające wyniki analiz Doktorantka uzyskała stosując jedynie proste rozcieńczenie próbek (1000-krotne w przypadku próbek soków oraz 50-5000-krotne dla napojów) oraz zakwaszenie za pomocą HNO_3 do stężenia końcowego równego 0,1 mol l^{-1} (w przypadku soków) oraz 0,2 mol l^{-1} (dla pozostałych próbek). Ze względu na niezadowolające wyniki dla Mg i Ca konieczne było, w przypadku tych dwóch pierwiastków, zastosowanie techniki dodatku wzorca.

W tym miejscu, muszę stwierdzić, że *nie zgadzam się ze stwierdzeniami Doktorantki, które padają w opisie tej części badań (rozdział 6.4.)* tj.: „Jednakże przeprowadzenie mineralizacji wiąże się z wieloma niedogodnościami, wśród których wyróżnić można długi czas przygotowania próbki (ok. 5-10 godzin)...” i dalej „W tych warunkach istnieje ryzyko zanieczyszczenia próbki i/lub straty analitów.” Moim zdaniem, obecnie, komercyjnie dostępne systemy do mineralizacji/roztwarzania próbek przed analizą spektroskopową, najczęściej działają przy udziale promieniowania mikrofalowego i w układzie zamkniętym. W zawiązku z tym umożliwiają przeprowadzanie próbki do roztworu w czasie poniżej

godziny (uwzględniając czas chłodzenia), działają w systemach wielostanowiskowych (często 12-40 naczyń reakcyjnych), a odizolowanie od atmosfery laboratorium pozwala na ograniczenie strat lotnych substancji oznaczanych oraz zmniejszenie zanieczyszczenia próbki. Proszę o ustosunkowanie się.

Uwagi końcowe

Pomimo kilku pytań i wątpliwości, które nasunęły się recenzentce podczas czytania przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej, należy zaznaczyć, że wszystkie prace tworzące cykl zostały opublikowane w czasopismach z listy JCR o wysokich współczynnikach oddziaływania i stanowią wartościowy dorobek naukowy. Za najważniejsze elementy naukowej recenzowanej pracy uważam:

- opracowanie metody oznaczania Bi w układzie FLA-APGD, bez konieczności generowania wodorków oraz zwiększenia możliwości analitycznych FLC-APGD o oznaczenie Bi w środowisku kwasu mrówkowego,
- przeprowadzenie charakterystyki obu badanych źródeł wzbudzenia podczas oznaczania Cl i Br oraz wykazanie różnic pomiędzy oznaczaniem metali/półmetali a niemetalami, wynikających szczególnie z odmienności mechanizmów wprowadzania oznaczanych pierwiastków (formy anionowe lub kationowe) do danego źródła wzbudzenia,
- opracowanie metody oznaczania pierwiastków takich jak As, Bi, Br, Hg, Sb i Se po połączeniu układów FLA-APGD i FLC-APGD (w przypadku Br, po reakcji z KMnO_4) lub układu FLA-APGD (w przypadku As, Bi, Hg, Sb i Se, po reakcji z NaBH_4) z techniką generowania lotnych form tych analitów,
- zastosowanie układu FLC-APGD podczas analizy próbek rzeczywistych o złożonej matrycy z wykorzystaniem uproszczonej techniki przygotowania próbek, sprowadzającej się do ich rozcieńczenia i zakwaszenia.

Powyżej zamieszczono ocenę publikacji stanowiących podstawę dysertacji, jednak w całej monografii **można znaleźć kilka niefortunnych sformułowań, nieścisłości lub określeń dyskusyjnych**, które z racji obowiązku spoczywającego na recenzencie, muszę wskazać:

1. W spisie akronimów proponowałabym zastosować nazwy: „wisząca kroplowa elektroda” zamiast „wisząca kropla”; „plazma sprzężona indukcyjnie” zamiast „Plazma sona indukcyjnie” (rozumiem, że to błąd redakcyjny); dla nazwy „ciekłe próbkowanie” proponowałabym „dozowanie ciekłej próbki”; natomiast dla skrótu CVG proponowałabym nazwę w języku angielskim „*Chemical Vapour Generation*” i dla odróżnienia, dla techniki „zimnych” par – CV, „*Cold Vapour Generation*”; Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska, jako nazwa własna pisana powinna być wielką literą, a dla angielskiej nazwy „*Atomic Absorption Spectroscopy*” powinien być zastosowany skrót „AAS”.

2. Nie zawsze, poprawnie stosowane są w tekście określenia „*determination*” i „*analysis*” w języku angielskim, jak również w języku polskim „oznaczanie” i „analiza”. To pierwsze tyczy się „substancji, pierwiastka...” drugie zaś „próbki, obiektu...”.

3. W rozdziale 5.1. można przeczytać: „Metoda ta zawdzięcza swoją popularność niskim granicom wykrywalności (ang. *detection limit*, DL), wysokiej dokładności (poprawności i precyzji) pomiarów oraz możliwości jednoczesnego oznaczania wielu pierwiastków...” Czy dokładność i precyzja metody analitycznej to, według Autorki, synonimy? Proszę o komentarz.

4. Zamiast kilkakrotnie stosowanej w dysertacji nazwy „metoda dodatku wzorca do kalibracji” proponowałabym „technika dodatku wzorca”.

5. Rozdział 6.2. „Zastosowanie układów FLA APGD i FLC APGD do oznaczania nowych pierwiastków” może byłoby trafniej zatytułować „Zastosowanie układów FLA-APGD i FLC-APGD do oznaczania Bi, Br i Cl” i wtedy, w pierwszym akapicie rozdziału wskazać, że jest to rozwiązanie nowatorskie.

6. W rozdziale 5.3. czytamy: ”Pewnym rozwiązaniem tego problemu jest sprzęgnięcie ICP z chemicznym generowaniem lotnych par (ang. *cold vapor generation*, CVG). Jednakże podejście to jest ograniczone jedynie do pierwiastków tworzących lotne formy (np. As, Bi, Ge, Hg, Pb, Sb, Se, Sn). Dodatkowo stosowanie tej techniki wiąże się z występowaniem interferencji matrycowych oraz nadmierną produkcją H₂, który może negatywnie wpływać na stabilność plazmy [46, 50–52].” Po pierwsze skrót CVG, w języku angielskim dotyczy techniki „*Chemical Vapour Generation*”, po drugie jak można rozumieć fragment, w którym Doktorantka stwierdza ”stosowanie tej techniki wiąże się z występowaniem interferencji matrycowych”? Proszę o krótki komentarz.

7. W rozdziale 5.7. pt. „Zastosowanie w analizie pierwiastkowej” została zamieszczona tabela 2 zatytułowana „Spis próbek analizowanych z zastosowaniem układów FLA APGD i FLC APGD”. Autorka przedstawiła w niej przegląd próbek analitycznych analizowanych w układach APGD, jednak zdaniem recenzentki powinna również zaprezentować pierwiastki oznaczane w danej próbce. Stanowiłoby to cenną informację dla czytelnika, nie tylko dotyczącą rodzaju matrycy, ale również rodzaju substancji oznaczanej.

8. W tekście rozprawy można znaleźć kilka niefortunnych zdań, które zawierają drobne błędów, np. „Analizy te zostały zaplanowane w taki sposób, aby odnosiły się do możliwie najwięcej znanych wcześniej problemów związanych ze stosowaniem tego typu źródeł wzbudzenia.” (rozdział 3); „Stosowanie strumienia gazu jako drugą z elektrod ma szczególne znaczenie...” (podrozdział 5.2); „Co ciekawe, zauważono, że wydajność powstawanie aerozolu zmniejsza...” (podrozdział 5.3.).

Pomimo drobnych uchybień i niejasności oceniana rozprawa doktorska to przykład ciekawego i starannie zaplanowanego projektu badawczego, którego wyniki wnoszą istotny wkład do rozszerzenia wiedzy na temat zastosowania układów FLA/FLC-APGD w optycznej spektrometrii emisyjnej do

oznaczania pierwiastków w próbkach rzeczywistych. Rezultaty pracy mogą stanowić bazę dla przyszłych metodyk analitycznych. Uważam, że postawiony przez Doktorantkę cel pracy został osiągnięty na dobrym poziomie naukowym.

Recenzowana rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego oraz wykazuje niezbędną ogólną wiedzę teoretyczną Pani mgr. inż. Moniki Górskiej oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Moniki Górskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

