



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



dr hab. Barbara Wagner
Pracownia Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej
Wydział Chemii
Uniwersytet Warszawski
Pasteura 1
02-055 Warszawa

Warszawa, 09.07.2021 r.

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Krzysztofa Świderskiego

pod tytułem: *"Charakterystyka i zastosowanie w analizie pierwiastkowej mikrowyładowań generowanych w kontakcie z cieczą"*

Przedłożona do recenzji praca doktorska mgr inż. Krzysztofa Świderskiego: "Charakterystyka i zastosowanie w analizie pierwiastkowej mikrowyładowań generowanych w kontakcie z cieczą" została wykonana w Katedrze Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod opieką naukową promotora dr hab. inż. Piotra Jamroza, prof. uczelni (PWR). Promotorem pomocniczym był dr inż. Krzysztof Gręda. Opisane badania uzyskały finansowanie z trzech źródeł, o których informacje umieszczono w pracy: grant NCN Preludium UMO-2018/29/N/ST4/02186 *„Charakterystyka analityczna i spektroskopowa systemu mikroplazmowego z wiszącą kroplą”* kierowanym przez mgr inż. Krzysztofa Świderskiego, grant NCN Opus UMO-2014/13/B/ST4/05013 *„Zminiaturyzowane wyladowania jarzeniowe pod ciśnieniem atmosferycznym generowane w kontakcie z cieczą jako nowe źródła wzbudzenia i atomizacji w analitycznej optycznej spektrometrii emisyjnej - badanie mechanizmów transportu i wzbudzenia analitów oraz charakterystyka analityczna”*, którego kierownikiem był prof. dr hab. inż. Paweł Pohl, a także częściowo były objęte dotacją na rozwój Młodej Kadry Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej (0402/0005/18)

„Charakterystyka i zastosowanie w analizie pierwiastkowej mikrowyładowań generowanych w kontakcie z cieczą”.

Recenzowana rozprawa doktorska została poświęcona opracowaniu nowatorskich rozwiązań technicznych wspierających rozwój nowoczesnych metod instrumentalnych, ze szczególnym uwzględnieniem metod spektralnych i, jako taka, wpisuje się w nurt badań prowadzonych w Katedrze Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej.

Rozprawa doktorska została przedstawiona do recenzji jako praca pisemna ujęta w postać zbioru czterech publikacji opublikowanych w latach 2018-2020, które są ze sobą jednoznacznie powiązane tematycznie. Wszystkie prace ukazały się w renomowanych czasopismach naukowych z bazy Web of Science (Core Collection), uwzględnionych na liście czasopism punktowanych MNiSW.

Wybrany zbiór publikacji został poprzedzony szczegółowym wprowadzeniem, w którym Doktorant zaprezentował logicznie uporządkowane informacje z zakresu ogólnej tematyki rozprawy. Oczywiście konstrukcja tekstów naukowych zasadniczo podlega określonym regułom, jednak chciałabym podkreślić wyraźną swobodę poruszania się Doktoranta po zakreślonym obszarze nauk ścisłych oraz indywidualność spojrzenia na poruszane zagadnienia. Doceniam stopniowe wprowadzanie, a także późniejsze konsekwentne stosowanie akronimów, które pojawiając się po raz pierwszy, zawierają w nawiasach rozwinięcie i wyjaśnienie znaczenia skrótowej formy używanej w dalszych partiach tekstu. Moim zdaniem wprowadzając czytelnika do tematyki pracy, na początku warto było wspomnieć o dwóch metodach spektralnych: spektrometrii emisyjnej (*optical emission spectrometry, OES*) oraz spektrometrii mas (*mass spectrometry, MS*), gdyż obie kojarzone mogą być z wykorzystaniem źródła plazmowego: plazmy indukcyjnie sprzężonej (*inductively coupled plasma, ICP*) jako miejsca wzbudzenia (ICP-OES), bądź jonizacji (ICP-MS) atomów. Obydwie te metod spektralne pozwalają na prowadzenie czułych i wielopierwiastkowych oznaczeń, niejako konkurując ze sobą w wielu aspektach analitycznych. Tymczasem jedynie spektrometria emisyjna została uwzględniona w ogólnym opisie. Wprawdzie widać, że decyzja ta ulokowana jest jak najbardziej logicznie w ciągu wnioskowania i rozwoju narracji całości pracy, jednak moim zdaniem pokazanie szerszego tła analitycznego, uwzględniającego na

początku rozprawy obie metody spektralne byłoby w pełni uzasadnione. Tym bardziej, że punktem wyjścia dla badań opisanych w recenzowanej pracy było odwołanie się do finansowej strony utrzymania oraz codziennej eksploatacji układów pomiarowych dostępnych na rynku, które wyjaśniało praktyczną stronę motywacji podjęcia działań naukowych zmierzających do rozwoju niespotykanych wcześniej rozwiązań technicznych. Celem, jaki przyświecał podjętej pracy było opracowanie ekonomicznie bardziej dostępnych systemów pomiarowych o porównywalnej, do aktualnie pracujących układów instrumentalnych, charakterystyce analitycznej. Pan mgr inż. Krzysztof Świdorski, za najbardziej obiecujące źródła wzbudzenia i atomizacji uznał wyładowania elektryczne generowane w kontakcie z cieczą, którym poświęcił rozprawę doktorską.

Struktura recenzowanej pracy doktorskiej powstała jako zbiór artykułów poprzedzonych wymaganym streszczeniem w języku polskim i angielskim, krótką przedmową (str.5) oraz listą publikacji i wystąpień konferencyjnych (str.6-9). Cele badań zostały jasno sformułowane (str.14). Znaczna część pracy zyskała tytuł wstępu (str.15-46) obejmującego wyjaśnienie natury wyładowania jarzeniowego, informacji na temat układów wyładowczych, parametrów pracy, opisu charakterystyki spektroskopowej widma oraz charakterystyki analitycznej z uwzględnieniem spotykanych efektów matrycowych. Kolejny rozdział (str.47-70) został poświęcony omówieniu publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej. Pracy towarzyszy podsumowanie (str.70-71) i bogata bibliografia obejmująca 165 pozycji literaturowych. Całość zamykają oświadczenia współautorów i skany publikacji wybranych do rozprawy doktorskiej.

Pan mgr inż. Krzysztof Świdorski zajmował się miniaturyzacją systemów wykorzystujących wyładowania jarzeniowe generowane pod ciśnieniem atmosferycznym (*atmospheric pressure glow discharge*, APGD). Bezpośrednie generowanie wyładowania w kontakcie z roztworem próbki pozwala na wyeliminowanie stosowania gazów wyładowczych, natomiast zmniejszenie rozmiarów stosowanych urządzeń wpisuje się w aktualne tendencje konstruowania urządzeń przenośnych, które umożliwiają prowadzenie oznaczeń *in-situ* bez konieczności utrwalania próbek i transportu ich do laboratoriów. Kolejne eksperymenty, realizowane przez mgr inż. Krzysztofa Świdorskiego, polegały na optymalizacji poszczególnych parametrów pracy skonstruowanych układów

docelowo zbliżając je (pod względem charakterystyki analitycznej) do, wybranych jako punkt odniesienia, oznaczeń prowadzonych z zastosowaniem klasycznych układów ICP-OES. Badania obejmowały sprawdzenie wpływu zmienności natężenia prądu, polaryzacji roztworu oraz wartości pH próbki na wyniki prowadzonych oznaczeń ilościowych. Interesująca okazała się także systematyczna ocena zaproponowanych modyfikacji składu ciekłej elektrody przy zastosowaniu małowcząsteczkowych związków organicznych (*low molecular organic compounds*, LMWOC), wśród których mgr inż. Krzysztof Świdorski sprawdził wpływ metanolu, etanolu, kwasu mrówkowego, kwasu octowego oraz formaldehydu. Dokonując ich oceny analitycznej, nie poprzestał na empirycznym zastosowaniu zaproponowanych modyfikacji, lecz podjął próbę wyjaśnienia mechanizmów procesów plazmochemicznych zachodzących podczas generowania wyładowania jarzeniowe generowane pod ciśnieniem atmosferycznym, co moim zdaniem stanowi ogromną wartość recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Uwagi: W tym miejscu istotne jest podkreślenie, że wysoka wartość merytoryczna opisanych badań została już pozytywnie, oceniona przez recenzentów poszczególnych publikacji włączonych do rozprawy. Pozwolę sobie jedynie zauważyć, że konieczność zaprezentowania w języku polskim treści ujętych w ramach wspomnianych prac, powoduje czasami większe trudności językowe niż w przypadku pisania tekstów naukowych w danym języku od początku. W pełni podzielając zdanie na temat wysokiego potencjału urządzeń bazujących na wyładowaniach jarzeniowych generowanych pod ciśnieniem atmosferycznym jako źródle wzbudzenia/atomizacji w OES, chciałabym zwrócić uwagę na kilka drobnych kwestii językowych:

- str.15: „*pod kontem elektrochemicznym*” zamiast „*pod kątem*”;
- str.17: „*...procesów fotojonizacji wynikającego z działania...*” zamiast „*...procesów fotojonizacji wynikających z działania....*”;
- str.17: „*...wybić elektron w cząsteczki ...*” zamiast „*z cząsteczki*”;
- str. 24: „*...oddzielającej tą strefę*” zamiast „*tę strefę*”;
- wielokrotne stosowanie słowa „*ilość*” wówczas, gdy odnosiło się ono do rzeczowników policzalnych np. na str. 37 w przypadku określania liczności linii rejestrowanych dla He; bądź na str. 43, gdy sens zdania traci oczywistość:

„...Ze względu na powszechność występowania, ważnym czynnikiem mającym wpływ (brakuje przyimka „na”) sygnał analityczny oznaczanych pierwiastków mają Ca, K, Mg oraz Na. Pierwiastki te wraz z *innymi* między innymi (powtórzenie) litowcami i berylowcami należą do tzw. (brak kropki) pierwiastków łatwo jonizujących (...), które w dużych ilościach mogą zaburzać równowagę plazmy i tym samym zmieniać warunki wzbudzenia i jonizacji...”

Czy chodzi o wysokie stężenia wymienionych pierwiastków, czy może liczbę pierwiastków jednocześnie wzbogacających roztwór? Poproszę o wyjaśnienie, podobnie jak następujące w kolejnym zdaniu stwierdzenie o „*dość dobrej tolerancji na obecność pierwiastków łatwo jonizujących*”. Co oznacza w tym przypadku określenie „*dość dobra tolerancja*”?

Na str.45 znajduje się niezręczne stwierdzenie o „*poborze próbek*”, które warto zamienić na poprawne sformułowanie „*pobieranie próbek*”.

Mam także wątpliwości co do poprawności zastosowania terminu „*próbki rzeczywiste*” w wielu miejscach pracy, w tym: w rozdziale 5.2. (str. 44-46) poświęconym „Analizie próbek rzeczywistych”. Wydaje mi się, że obejmowanie tą nazwą grupy materiałów odniesienia o certyfikowanych zawartościach różnych analitów jest mylące względem próbek środowiskowych, klinicznych, tkanek biologicznych oraz próbek przemysłowych, bądź innych, których nazwy pozwalają na dookreślenie materiału poddanego analizie.

Poza niezręcznościami językowymi, znalazłam w pracy frapujące dane będące efektem pomiarów i obliczeń. Zainteresowało mnie w jaki sposób zostały one przeprowadzone. Na str. 50 znajduje się informacja dotycząca obserwowanego wzrostu wydajności transportu masy próbki do wyładowania z 3,1% (dla próbki bez dodatku związków organicznych) do 3,8% w obecności alkoholi i 3,2% przy dodatku kwasów. W jaki sposób te dane zostały zmierzone/obliczone i dlaczego wartości wynoszące odpowiednio 3,1; 3,8; 3,2 zostały uznane za różniące się od siebie nawzajem?

Z kolei na str. 63 znajduje się rysunek 9 przedstawiający układ okresowy. Proponuję dokonać drobnej modyfikacji podpisu z obecnego zaczynającego się od słów: „wzrost sygnału” na „zmiana intensywności sygnału”. Propozycję tę motywuję obecnością

informacji zawartych na rysunku dla B (0,28), Cu (0,71), Rh (0,67) i Pd (0,52), których sygnały rejestrowane w przypadku zastosowania LMWOC najwyraźniej ulegały osłabieniu względem intensywności sygnałów rejestrowanych bez takich modyfikacji. Poza tą drobną uwagą dotyczącą podpisu pod rysunkiem 9, uważam, że wszystkie schematy i ilustracje są czytelne i stanowią znakomite uzupełnienie tekstu, a całość pracy została starannie przemyślana i poddana stosownej edycji.

Podsumowanie: Rozprawa doktorska mgr inż. Krzysztofa Świderskiego zawiera jasno określony cel badań, który został osiągnięty z zastosowaniem odpowiednio dobranych narzędzi badawczych.

Pan mgr inż. Krzysztof Świderski jest pierwszym autorem w czterech publikacjach uwzględnionych w recenzowanej pracy doktorskiej, przy czym w dwóch ostatnich jest również autorem korespondencyjnym. Poza tymi pracami jest także współautorem kolejnych 6 publikacji i 3 rozdziałów w monografiach naukowych. O jego wysokiej aktywności mogą świadczyć liczne wystąpienia na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym, jak również aktywny udział w grantach realizowanych w grupie badawczej, w której wykonywał doktorat oraz powierzenie kierownictwa grantu NCN Preludium, zakończonego sukcesem.

Uważam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późn. zm.). Recenzowana praca naukowa zawiera istotne elementy nowości naukowej, a przekazane uwagi mają charakter polemiczny i nie umniejszają mojej wysokiej oceny całości pracy, dlatego wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Krzysztofa Świderskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


dr hab. Barbara Wagner