

Dr hab. Beata Zawisza, prof. uczelni
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Instytut Chemii
Szkolna 9, 40-006 Katowice

Recenzja rozprawy doktorskiej **mgra Krzysztofa Świderskiego** pt.

**Charakterystyka i zastosowanie w analizie pierwiastkowej mikrowyładowań
generowanych w kontakcie z cieczą**

zrealizowanej w obszarze nauk ścisłych, dyscyplinie nauk chemicznych na
Politechnice Wrocławskiej
pod kierunkiem promotora **dra hab. inż. Piotra Jamroza, profesora uczelni**
i promotora pomocniczego **dra inż. Krzysztofa Grędy**

Współczesna chemia analityczna koncentruje się z jednej strony na opracowywaniu nowych metod przygotowania próbek do analizy, z drugiej na ulepszaniu i modyfikacjach urządzeń analizujących, pomiarowych. Obie aktywności naukowe zmierzają ku minimalizacji analizowanych próbek i urządzeń, redukcji używanych odczynników bądź kosztów eksploatacji aparatury. Nie bez znaczenia jest również dbanie o środowisko naturalne. Niewątpliwie zatem badania realizowane przez Doktoranta nad nowymi źródłami wzbudzenia i atomizacji w optycznej spektrometrii emisyjnej takimi, jak wyładowania elektryczne generowane w kontakcie z cieczami zwłaszcza wyładowania jarzeniowe generowane pod ciśnieniem atmosferycznym (ang. atmospheric pressure glow discharge, **APGD**) wpisują się w ten trend. Istnieją co najmniej trzy korzyści płynące z minimalizacji tego typu urządzeń takie, jak: obniżenie kosztów analiz, wyeliminowanie potrzeby stosowania gazów wyładowczych i możliwość zastosowania ich jako urządzeń przenośnych bez uszczerbku na jakości pomiaru. Poznanie zaś procesów plazmochemicznych zachodzących podczas generowania APGD ma znaczenie fundamentalne, ponieważ ułatwia zrozumienie zjawisk zachodzących wewnątrz wyładowania umożliwiając tym samym konstrukcję nowych układów oraz udoskonalanie już istniejących urządzeń. Praca doktorska realizowana była w zespole uznanych badaczy o dużym doświadczeniu i rozpoznawalności naukowej.

W ramach rozprawy Doktorant złożył cykl czterech prac naukowych opublikowanych w wiodących czasopiśmie naukowych o zasięgu międzynarodowym i znaczących współczynnikach oddziaływania (Journal of Analytical Atomic Spectrometry i Analytical and Bioanalytical Chemistry $IF \approx 3.5$) wraz z przewodnikiem po nich. Publikacje są wieloautorskie, w każdej Doktorant jest na pierwszym miejscu, co sugeruje znaczący wkład w zaprezentowane badania. Potwierdzają to załączone oświadczenia współautorów publikacji (w sumie 14). W dwóch ostatnich artykułach w zaprezentowanym cyklu Doktorant jest również autorem korespondencyjnym, co z kolei świadczyć może o jego rosnącej samodzielności i gotowości do podejmowania polemiki naukowej z recenzentami. Kopie opublikowanych prac dołączono do zbiorczego opracowania stanowiącego rozprawę doktorską liczącą w sumie 85 stron. W przedłożonych pracach opisano szczegółowo konstrukcję oraz optymalizację parametrów nowych układów mikrowyładowczych do generowania APGD służących jako źródło wzbudzenia w OES bądź jako system wprowadzania próbek do komercyjnie dostępnych spektrometrów ICP-OES. Ważnym elementem pracy było zoptymalizowanie opracowanych układów APGD pod kątem oznaczania wybranych pierwiastków w materiałach certyfikowanych i próbkach rzeczywistych. W tym miejscu chciałabym jednak podkreślić, że zabrakło mi dołączenia do dokumentacji dodatkowych/uzupełniających materiałów do artykułów D3 i D4 (tzw. **Supplementary Materials**), które przecież stanowią integralną ich część i są źródłem istotnych informacji dla zaangażowanego czytelnika i wnikliwego badacza. Publikacje wchodzące w skład recenzowanej pracy doktorskiej powstały w ramach dwóch projektów naukowych finansowanych przez NCN tj. **OPUS** (publikacje **D1-D3**), 2014/B/ST4/05013 „Zminiaturyzowane wyładowania 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; **Preludium** (publikacje **D3 i D4**), 2018/29/N/ST4/02186 „Charakterystyka analityczna i spektroskopowa systemu mikroplazmowego z wiszącą kroplą”; oraz z dotacji na rozwój Młodej Kadry Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, 0402/0005/18 „Charakterystyka i zastosowanie w analizie pierwiastkowej mikrowyładowań generowanych w kontakcie z cieczą”.

Rozprawa doktorska zawiera: streszczenie w języku polskim i angielskim, przedmowę, spis publikacji stanowiących spójny cykl naukowy, cel badań, teoretyczne wprowadzenie do stosowanych badań, omówienie publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, podsumowanie badań, bibliografię tematycznie związaną z prowadzonymi badaniami i kopie opublikowanych prac. Do treści rozprawy dołączony jest spis dorobku naukowego Doktoranta obejmujący w sumie: 10 artykułów naukowych, 3 rozdziały w monografiach, 6 prezentacji na konferencjach naukowych o zasięgu międzynarodowym i 36 prezentacji na konferencjach o zasięgu krajowym. Niestety, brakuje tutaj informacji na temat formy prezentacji (poza dwoma wyróżnionymi posterami) i roli Doktoranta (np. prelegent) w upublicznianiu wyników badań.



Summaryczne dane określające dorobek naukowy Doktoranta to: IF=42,538 (2019 rok) (w tym 14,131 dla publikacji stanowiących rozprawę doktorską), indeks Hirscha 6 i liczba cytowani 184 w tym dla prac stanowiących rozprawę doktorską (32) i bez autocytowań (29) (czerwiec 2021 rok). Taki dorobek naukowy na etapie przygotowywania pracy doktorskiej uznaję za znaczący.

Uwagi szczegółowe

Pierwsza praca w cyklu (D1-2018) poświęcona została poszerzeniu wiedzy na temat wyładowania APGD z ciekłą anodą (FLA). Doktorant szczegółowo opisał dwa układy FLA-APGD, w których wyładowania generowane były w kontakcie z roztworami o pH = 1,0 i 6,0. **Jest to publikacja, w której po raz pierwszy scharakteryzowano układ FLA-APGD, pracujący z roztworem o pH = 1,0, i ukazano jego konkurencyjność w stosunku do klasycznego układu FLC-APGD (pH=1), jak i układu FLA-APGD, w których wyładowania generowane były w kontakcie z roztworami o pH = 6,0.** Doktorant szczegółowo wytłumaczył procesy zachodzące w strefie wyładowczej dla wybranych małowcząsteczkowych związków organicznych (LMWOC) w zależności od pH roztworu oraz ich wpływ na rejestrowane widma i sygnały analityczne oznaczanych Ag, Cd i Pb. **Godnym podkreślenia jest fakt, że były to pierwsze badania wpływu LMWOC na parametry pracy systemu FLA-APGD przy obu wspomnianych warunkach pH. Doktorant wskazał potencjalne mechanizmy odpowiedzialne za obserwowane zjawiska, mechanizmy odpowiedzialne za redukcję i transport analitów do wyładowania dla obu omawianych systemów FLA (tj. z pH =1,0 oraz 6,0).** Wskazał wady i zalety oznaczania wybranych analitów w układzie z FLA-APGD i porównał rejestrowane sygnały z sygnałami rejestrowanymi w układzie FLC. **Chciałabym podkreślić, że opisane w pracy zarówno mechanizmy reakcji plazmochemicznych, jak i transportu analitów do strefy wyładowczej w omawianych systemach FLA istotnie poszerzają wiedzę na temat zjawisk zachodzących w alternatywnych źródłach wzbudzenia.**

W kolejnej pracy (D2-2019) po raz pierwszy skonstruowano układ mikrowyładowczy APGD z wiszącą samoodnawialną kroplą (HDC). Zaproponowany układ został przez Doktoranta zoptymalizowany (polaryzacja elektrody ciekłej, pH roztworu, kwas do ustalania pH, natężenie prądu, prędkość przepływu próbki, materiał elektrody stałej, obecność w roztworze LMWOC lub surfaktantów). **Ogromną korzyścią wynikającą z optymalizacji układu (odpowiedniego dopasowania odległości międzyelektrodowej oraz prędkości przepływu próbki przy wprowadzaniu roztworu do strefy wyładowczej) jest samoinicjujące wyładowanie.** W wyniku optymalizacji warunków prowadzenia analizy Doktorantowi udało się znacznie zredukować zużycie próbki (przepływ $0,4 \text{ mL min}^{-1}$) przy krótkim czasie stabilizacji wyładowania (1–3 s) co w moim przekonaniu jest ogromną wartością dodaną pracy. W pracy Doktorant omówił zalety i wady różnych rozwiązań konstrukcyjnych. Po przeprowadzeniu optymalizacji, układ zwalidowano, tj. Doktorant wyznaczył zakres liniowy, granicę wykrywalności, zbadał odporność (wrażliwość) układu na pierwiastki łatwo jonizujące (EIE), a także prześledził wpływ małowcząsteczkowych



związków organicznych na sygnały analityczne oznaczanych pierwiastków i wyznaczył dokładność metody. **Niezaprzeczalnym atutem zaprojektowanego przez Doktoranta układu są najniższe wartości granic wykrywalności, które jak dotąd uzyskano w systemach APGD z ciekłą katodą dla Ag, Cd i Zn (tj. 2.1, 2.4 i 6.0 $\mu\text{g L}^{-1}$).** Przeprowadzona analiza CRM i próbek wód potwierdziła użyteczność opracowanej metody w analizie próbek rzeczywistych.

Zachęcony korzyściami płynącymi z zaproponowanego układu APGD z wiszącą kroplą zwłaszcza samoinicjacją wyładowania oraz całkowitym odparowaniem próbki Doktorant kontynuował pracę w tym temacie, tym razem opisując w artykule (D3-2020) zastosowanie układu APGD z wiszącą kroplą jako system wprowadzania próbki do komercyjnego spektrometru ICP-OES. W pracy D3 Doktorant pokazał jak duży potencjał ma wspomniany układ. Przede wszystkim całkowite odparowanie próbki zapewnia wydajniejszy transport próbki do ICP w porównaniu z komercyjnie dostępnym rozpylaczem pneumatycznym (PN). Opisany w publikacji wcześniejszej (D2-2019) system z ciekłą wiszącą katodą (HDC) został tym razem umieszczony (D3-2020) w szklanej komorze wyładowczej i dostosowany do pracy w układzie zamkniętym w atmosferze przepływającego Ar. Doktorant szczegółowo opisał wpływ wielu parametrów takich jak: prędkości przepływu gazu nośnego na natężenie sygnałów analitycznych wybranych pierwiastków, natężenia prądu, pH próbki na sprawność sprzężonego układu HDC-APGD-ICP-OES, określił wydajność transportu analitów do fazy gazowej w wyniku oddziaływania APGD z roztworem. **Wykazanie przez Doktoranta zwiększenia/usprawnienia transportu szeregu pierwiastków do fazy gazowej należy traktować jako duży krok w stronę ulepszenia/konstrukcji systemów wprowadzania próbki do spektrometrów wielkogabarytowych i eliminacji efektów matrycowych.** I tym razem w pracy Doktorant dokonał wnikliwej analizy wyników. W celu pokazania potencjału opracowanego układu w analizie wielkopierwiastkowej Doktorant porównał uzyskane sygnały analityczne 47 pierwiastków stosując układy PN- oraz HDC-APGD-ICP-OES, które w przypadku 41 oznaczanych pierwiastków okazały się lepsze dla skonstruowanego układu, tj. HDC-APGD-ICP-OES oferował średnio 2 razy wyższe sygnały analityczne dla wybranych pierwiastków.

Ostatnia, czwarta praca (D4-2020) Doktoranta, dotyczy wykorzystania plazmy APGD generowanej na czipie ceramicznym (mch) do oznaczania Hg w próbkach ciekłych. Czipy powstały we współpracy z Katedrą Mikrosystemów Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej. Omawiany układ typu „lab-on-a-chip” działał w systemie analizy kroplowej (LDA). **Do zalet zaproponowanego przez Doktoranta układu zaliczam: znaczne ograniczenie objętości próbki niezbędnej do przeprowadzenia analizy, a także bezodpadowość systemu, ze względu na całkowite odparowanie próbki.** Doktorant, podobnie jak w poprzednich pracach, zoptymalizował szereg parametrów związanych z nowym układem, w tym: konstrukcję czipu, prędkość przepływu He, polaryzacja kropli, natężenie prądu, objętość i pH próbki. Zoptymalizowana odległość międzyelektrodowa (1,5 mm) zapewniała samoinicjację wyładowania

oraz umożliwiała swobodne wprowadzanie roztworu próbki do wnęki czipu. Doktorant zbadał również wpływ LMWOC na pracę układu mch-LDA-APGD-OES. Kolejnym krokiem była walidacja układu analitycznego w ramach, której Doktorant wyznaczył zakres liniowości, precyzję, odzysk i granicę wykrywalności dla rtęci. **Uważam, że uzyskana w pracy wartość granicy wykrywalności dla rtęci jest bardzo dobra (0,70 ng), zwłaszcza kiedy analizie poddawane są mikrolitrowe ilości próbki (15µL), a czas pomiaru wynosi zaledwie 5 sekund. Opracowany system sprzężony z zminiaturyzowanym spektrometrem w przyszłości może zaowocować możliwością bezpośredniej analizy mikropróbek ale i pracy w systemie in-situ.** Tymczasem skonstruowany układ Doktorant zastosował z powodzeniem do oznaczania rtęci w wodzie wodociągowej.

W podsumowaniu efektów badań stanowiących treść rozprawy doktorskiej chciałabym podkreślić niewątpliwie znaczący wkład w rozwój zminiaturyzowanych systemów mikroplazmowych generowanych w kontakcie z cieczą. Oprócz zaproponowania nowych systemów mikroplazmowych kompleksowo scharakteryzowanych i pozwalających na polepszenie granic wykrywalności, ograniczających ilość próbki, redukujących odpady bardzo ważnym elementem badań jest zdefiniowanie mechanizmów reakcji plazmochemicznych i transportu analitów do strefy wyładowawczej. Opublikowanie artykułów w prestiżowych czasopismach naukowych potwierdza oryginalność naukową opisanych badań. Jest dowodem poprawności prezentacji wyników i formułowania wniosków. Jako recenzent, mający wgląd w cykl publikacyjny stanowiący podstawę rozprawy doktorskiej potwierdzam dodatkowo jego spójny charakter i logiczny ciąg.

Niemniej jednak, chciałabym prosić Pana o zaspokojenie mojej ciekawości i wyjaśnienie pewnych kwestii.

1. Czym spowodowany był wybór pierwiastków, które wykorzystane były z jednej strony do testowania zaproponowanych systemów wyładowczych, a z drugiej do oznaczania w konkretnych materiałach?

2. Często używa Pan określenia „**wydajność analityczna**” w różnych kontekstach w odniesieniu do swoich badań. Proszę zdefiniować co Pan konkretnie rozumie pod tym hasłem? (istnieje wydajność wzbudzenia, jonizacji, transportu aerozolu....)

Np. na str. 57 pisze Pan „Po przeprowadzeniu optymalizacji układu określono **jego wydajność analityczną**. Wyznaczono zakres liniowości wskazań układu dla sygnałów Ag, Cd i Zn. Z kolei granice wykrywalności wyznaczono korzystając....” Tymczasem wymienione badania dotyczą **wyznaczenia parametrów walidacyjnych**.

4. Jakie kryterium przyjął Pan jako granica oznaczalności dla analitów?

5. Opisał Pan w sposób profesjonalny i sprawny etapy związane z konstrukcją, optymalizacją zaproponowanych układów a potem scharakteryzował Pan procesy, które w nich zachodzą. Chemicy analitycy doskonale wiedzą, że każdy z tych etapów badań wymaga ogromnego zaangażowania i ogromu pracy w drodze dochodzenia do sukcesu. Proszę powiedzieć, który z tych etapów był dla Pana najtrudniejszy i dlaczego?

6. D4 – Czy może Pan zaspokoić moją ciekawość dotyczącą odtwarzalności wytwarzania mikrochipów?

Inne uwagi:

1. I. Streszczenie pracy doktorskiej (str. 1) - Popularność zawdzięczają one możliwościom jednoczesnego oznaczania dużej liczby pierwiastków **na niskim poziomie** oraz prostocie wykonania pomiaru. Powinno być **na niskim poziomie stężeń ...**
2. Często definiuje Pan R^2 jako **współczynnik korelacji** zarówno w przewodniku po publikacjach jak również samych artykułach (**correlation coefficient**) tym czasem jest to **współczynnik determinacji (coefficient of determination)**. Tylko w pracy D3 współczynnik ten jest poprawnie nazwany.
3. D2, D4. Table 2 Analysis of a certified reference material (CRM) of pig kidney (ERM-BB186) by the HDE-APGD-OES method – co oznacza zapis $Ag < 0.51$ – moim zdaniem powinno być $Ag < 0.21$, czy dobrze myślę?
4. D3. Table 3 Recoveries of Ag, Cd and Zn for spiked tap and spring waters as determined by HDE-APGD-OES. Brakuje informacji w jaki sposób obliczono niepewność oznaczenia analitów.
5. Nazewnictwo: **intensywności** rejestrowanych pasm – powinno być **natężenie**; badanych pierwiastków – powinno być **oznaczanych pierwiastków**.

Uchybienia te i niewymienione tutaj szczególnie drobne błędy językowe lub edytorskie nie mają żadnego wpływu na moją wysoką ocenę recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Podsumowując, bardzo wysoko oceniam rozprawę doktorską Pana mgra Krzysztofa Świderskiego przedstawioną w formie czterech opublikowanych artykułów naukowych wraz z przewodnikiem po nich. Bardzo podoba mi się również dołączony do pracy wstęp, świadczący o dobrej znajomości tematyki badawczej przez Doktoranta. Chciałabym też pochwalić stronę redakcyjną i estetyczną pracy. **Uważam, że praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim** określone w ustawie z dn. 14.03.2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 z 2003 r. z późniejszymi zmianami) **i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr Krzysztofa Świderskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego**. Ponadto biorąc pod uwagę, że przedłożone prace przedstawiają nowatorskie rozwiązania i stanowią niewątpliwie wkład w rozwój zminiaturyzowanych systemów mikroplazmowych generowanych w kontakcie z cieczą, a także, że Doktorant jest również współautorem innych 6 prac opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych **wnoszę o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej**.



Beata Zawisza