



Politechnika Wroclawska

Dr inż. Piotr Jamróz

Politechnika Wroclawska

Wydział Chemiczny (W3)

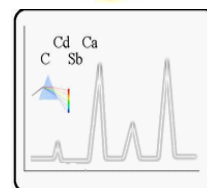
Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej (Z16)

Wyb. St. Wyspiańskiego 27

50-370 Wrocław

<http://www.plazma.certigo.com.pl>

<http://www.zcha.pwr.wroc.pl>



## **Charakterystyka i rozwój plazmowych źródeł wzbudzenia w analitycznej spektrometrii atomowej**

(Characteristics and development of plasma excitation sources  
in analytical atomic spectrometry)

### **Autoreferat do wniosku habilitacyjnego**

(ZAŁĄCZNIK 3)

**Wrocław 2015**

1. Imię i nazwisko: **Piotr Jamróz**

2. Informacje o posiadanych dyplomach i uzyskanych stopniach naukowych:

**1998 - 2003** Studia doktoranckie. Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Zakład Chemii Analitycznej. Praca doktorska pt.: Spektralna diagnostyka wyładowań jarzeniowych w mieszaninach reaktywnych zawierających azot i pierwiastki IV grupy. Opiekun naukowy: Prof. dr hab. inż. Wiesław Żyrnicki. Doktor nauk chemicznych. Dyscyplina: chemia, Specjalizacja: spektroskopia atomowa i molekularna, fizykochemia plazmy, inżynieria powierzchni.

**1993 - 1998** Studia magistersko - inżynierskie. Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny. Praca magisterska pt.: „Zastosowanie aktynometrii do diagnostyki zmiennoprądowych wyładowań jarzeniowych w gazach reaktywnych”. Opiekun naukowy: dr inż. Barbara Kułakowska-Pawlak. Magister inżynier chemii. Specjalizacja: chemia analityczna.

**1988 - 1993** Technikum Chemiczne im. Edwarda Suchardy we Wrocławiu. Praca dyplomowa pt. "Synteza i charakterystyka sulfonowanych nonylofenoli". Praca realizowana w Instytucie Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem dr inż. Ryszarda Janika. Specjalności: analiza chemiczna i chemia układów zdyspergowanych.

Ukończyłem także studia podyplomowe z zakresu: Audytu Energetycznego i Certyfikacji (2009/2010) oraz Public Relations (2003/2004).

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych

Od 2015r. Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej (Z-16) , Adiunkt naukowo-dydaktyczny.

2010-2014r. Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Analitycznej (Z-2), Adiunkt naukowo-dydaktyczny.

2006-2010r. Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Analitycznej (Z-2), Asystent naukowo-dydaktyczny.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 2003 r. o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

A) Tytuł osiągnięcia naukowego:

Cykl 10 publikacji powiązany tematycznie pt.: **Charakterystyka i rozwój plazmowych źródeł wzbudzenia w analitycznej spektrometrii atomowej.**

B) Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego:

*(\*) oznaczono autora korespondencyjnego, IF - współczynnik oddziaływania zgodnie z rokiem opublikowania, IF<sub>5</sub> - 5-letni współczynnik oddziaływania, LM - liczba punktów MNiSW za publikację, IC - ilość cytowań.*

H1. **P. Jamróz** (\*), K. Gręda, P. Pohl, Direct current atmospheric pressure microdischarge generated between a miniature flow helium microjet and a flowing liquid cathode, *Plasma Processes and Polymers*, 11(2014) 755-762.

(IF=2,453; IF<sub>5</sub>= 2,417; LM=35; IC=2)

H2. K. Greda, **P. Jamroz**, P. Pohl (\*), Comparison of the performance of direct current atmospheric pressure glow microdischarges operated between a small sized flowing liquid cathode and miniature argon or helium flow microjets, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(2013) 1233-1241.

(IF=3,396; IF<sub>5</sub>=3,020; LM=35; IC=9)

H3. **P. Jamroz** (\*), W. Żyrnicki, P. Pohl, The effect of a miniature argon flow rate on the spectral characteristics of a direct current atmospheric pressure glow microdischarge between an argon microjet and a small sized flowing liquid cathode, *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectrometry*, 73(2012) 26-34.

(IF=3,141; IF<sub>5</sub>=3,127; LM=35; IC=11)

H4. **P. Jamróz** (\*), K. Gręda, P. Pohl, W. Żyrnicki, Atmospheric pressure glow discharges generated in contact with flowing liquid cathode – production of active species and application in wastewater purification processes, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 34(2014) 25-37.

(IF=2,056; IF<sub>5</sub>=1,887; LM=35; IC=4)

H5. K. Greda, **P. Jamroz** (\*), P. Pohl, The improvement of the analytical performance of direct current atmospheric pressure, glow discharge generated in contact with the small-sized liquid cathode after the addition of non-ionic surfactants to electrolyte solutions, *Talanta* 108(2013) 74-82.

(IF=3,511; IF<sub>5</sub>=3,670; LM=40; IC=19)

H6. **P. Jamroz** (\*), P. Pohl, W. Żyrnicki, An analytical performance of atmospheric pressure glow discharge generated in contact with flowing small size liquid cathode, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(2012) 1032-1039.

(IF=3,155; IF<sub>5</sub>=3,020; LM=40; IC=16)

H7. **P. Jamróz** (\*), W. Żyrnicki, Spectroscopic characterization of miniaturized atmospheric-pressure dc glow discharge generated in contact with flowing small size liquid cathode, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 31(2011) 681-696.

(IF=1,602; IF<sub>5</sub>=1,887; LM=32; IC=15)

H8. **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, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 41(2012) 105-121.

(IF=6,351; IF<sub>5</sub>=6,927; LM=50; IC=18)

H9. **P. Jamroz** (\*), P. Pohl, W. Żyrnicki, Spectroscopic evaluation of a low power atmospheric pressure mixed argon-helium microwave induced plasma combined with the chemical generation of volatile species for the optical emission spectrometric determination of arsenic, antimony and mercury, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(2012) 1772-1779.

(IF=3,155; IF<sub>5</sub>=3,020, LM=40, IC=7)

H10. P. Pohl (\*), **P. Jamroz**, Recent achievements in chemical hydride generation inductively coupled and microwave induced plasmas with optical emission spectrometry detection, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(2011) 1317-1337.

(IF=3,220; IF<sub>5</sub>=3,020; LM=32; IC=24)

Informacje o publikacjach [H1-H10] zebrano w poniższej tabeli:

<b>Sumaryczny współczynnik oddziaływania (IF) zgodnie z rokiem opublikowania</b>	<b>32,040</b>
<b>Sumaryczny 5-letni współczynnik oddziaływania (IF<sub>5</sub>)</b>	<b>31,995</b>
<b>Sumaryczna liczba punktów MNiSW</b>	<b>374</b>
<b>Ilość cytowań</b>	<b>125</b>
<b>Średnia wartość współczynnika oddziaływania (IF)</b>	<b>3,20</b>
<b>Średnia wartość 5-letniego współczynnika oddziaływania (IF<sub>5</sub>)</b>	<b>3,20</b>
<b>Średnia liczba punktów MNiSW</b>	<b>37</b>
<b>Średnia ilość cytowań</b>	<b>12,50</b>

**Konferencje i wystąpienia, na których prezentowano materiały badawcze zawarte w cyklu publikacyjnym:**

C1. **P. Jamróz** (\*), K. Gręda, P. Pohl, W. Żyrnicki, The evaluation of the analytical performance of atmospheric pressure microdischarge generated between microjet and a liquid cathode, European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (EWCPS-2013), 10-15 lutego 2013, Krakow, Polska.

C2. K. Gręda, **P. Jamróz** (\*), P. Pohl, The effect of the addition of non-ionic surfactants to the solution on the analytical performance of the miniaturized atmospheric pressure glow-discharge generated in contact with a liquid cathode, European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (EWCPS-2013), 10-15 lutego 2013, Krakow, Polska.

C3. **P. Jamróz** (\*), K. Gręda, P. Pohl, W. Żyrnicki, The application of dc atmospheric pressure glow discharges generated in contact with flowing liquid cathode in the discharge treatment water processes, HAKONE XIII International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, 9-14 września 2012, Kazimierz Dolny, Polska.

C4. **P. Jamróz** (\*), M. Zając, W. Żyrnicki, The analytical performance of APGD plasma generated in contact with liquid cathode, European Symposium on Atomic Spectrometry (ESAS-2010), 5-8 września 2010, Wrocław, Polska (**ESAS2010 - Best Poster Presentation Awards**).

C5. **P. Jamróz** (\*), W. Maniowski, W. Żyrnicki, The spectroscopic diagnostics and analytical performance of the argon-helium microwave induced plasma (MIP), European Symposium on Atomic Spectrometry (ESAS-2010), 5-8 września 2010, Wrocław, Polska.

C6. **P. Jamróz** (\*), W. Żyrnicki, The spectroscopic study of a glow discharge generated between pin electrode and water in open-air atmosphere, 19th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-19), 26-31 lipca 2009, Bochum, Niemcy.

C) Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Ze względu na potrzebę opracowania przenośnych systemów analitycznych, umożliwiających szybkie, tanie oraz bezpośrednie oznaczenia śladowych zawartości pierwiastków, rośnie zainteresowanie zminiaturyzowanymi źródłami wzbudzenia i atomizacji stosowanymi w analitycznej optycznej spektrometrii emisyjnej (OES) [1-3]. Ostatnie doniesienia wskazują, że mikroplazmy lub mikrowyładowania mogą być z powodzeniem stosowane jako wydajne plazmowe źródła wzbudzenia i atomizacji w różnych układach analitycznych [1-4]. Spośród różnych źródeł mikrowyładowczych opracowanych w ostatnich dwóch dekadach, największe zainteresowanie budzi zminiaturyzowane wyladowanie/mikrowyladowanie jarzeniowe pod ciśnieniem

atmosferycznym (APGD/ $\mu$ APGD) generowane w kontakcie z ciekłą przepływającą elektrodą (FLC) [4,H8]. W tym przypadku, przepływający roztwór próbki (elektrolit) jest katodą, która w czasie wyładowania ulega rozpyleniu, dzięki czemu możliwa jest analiza pierwiastkowa cieczy bez konieczności stosowania rozpylaczy i komór mgielnych [H8]. Wyładowanie tego typu generowane jest w układzie otwartym, tj. może pracować w atmosferze otaczającego powietrza, bez konieczności wprowadzania dodatkowych gazów wyładowczych. Wyładowanie wymaga dodatkowo dostarczenia stosunkowo małych mocy ( $\sim 10-50W$ ), dzięki czemu koszty pracy urządzeń wykorzystujących APGD do atomizacji i wzbudzenia analitów są bardzo niskie [4,H8]. Niski jest też koszt samego układu wyładowczego. Rośnie także zainteresowanie innymi alternatywnymi źródłami wzbudzenia i atomizacji w analitycznej OES. Do takich należy zaliczyć mikrofalowo indukowaną plazmę (MIP) [5] generowaną przy zastosowaniu małych mocy. W szczególności wyładowanie to można zastosować do oznaczania pierwiastków tworzących lotne indywidua, m.in. lotne wodorki i zimne pary [5,H9,H10].

Celem głównym przeprowadzonych przeze mnie badań była konstrukcja, rozwój i charakterystyka plazmowych źródeł wzbudzenia, tj.  $\mu$ APGD [H1-H4], APGD [H4-H8], MIP [H9,H10]), w analitycznej spektrometrii atomowej. Naukowym celem tej części pracy była charakterystyka spektroskopowa i analityczna nowych plazmowych systemów analitycznych oraz określenie procesów i reakcji plazmochemicznych zachodzących, m.in. podczas ich generowania.

Badania nad różnymi typami wyładowań jarzeniowych generowanych pod ciśnieniem atmosferycznym ( $\mu$ APGD/APGD) w kontakcie z ciekłą jako alternatywnymi mikroźródłami wzbudzenia w analitycznej OES są prowadzone przeze mnie od 2008 roku [H1-H8,6-12]. Według mojej najlepszej wiedzy, nikt w Polsce nie zajmuje się ww. tematyką badawczą. Prace dotyczące APGD generowanego w kontakcie z FLC są prowadzone tylko w Stanach Zjednoczonych [13-18], na Węgrzech [19-21], w Korei Płd. [22], Indiach [23,24] oraz Chinach [25-28].

Pierwszy historycznie pracujący układ APGD generowany w kontakcie z FLC skonstruowałem w 2008 r. i opisałem go w pracy [6]. Zastosowano tutaj układ APGD, w którym kontakt elektryczny z ciekłą katodą był zapewniony za pomocą cienkiego filmu cieczy przelewającego się z rurki kwarcowej, do której doprowadzano elektrolit. Do stabilnej pracy wyładowania potrzebna była rurka kwarcowa o średnicy wewnętrznej co najmniej 5 mm. Zastosowanie rurek kwarcowych o mniejszej średnicy był o niekorzystne, ponieważ wyładowanie było niestabilne. Jako anodę zastosowałem drut molibdenowy o średnicy 2 mm. W pracy po raz pierwszy zastosowano związki organiczne (kwas octowy) w celu modyfikacji składu ciekłej katody. Zauważyłem, że dodatek kwasu octowego powodował obniżenie intensywności pasm OH,  $N_2$ , NO. Niestety, nie przeprowadzono dalszych badań, szczególnie dotyczących procesów wzbudzenia i atomizacji wprowadzanych analitów. Wyznaczone granice wykrywalności dla Cu i Zn były na

poziomie odpowiednio 0,27 i 0,34 mg/dm<sup>3</sup>. Niestety zastosowanie zbiornika zbierającego roztwór ciekłej katody poniżej strefy wyładowczej prowadziło do efektów pamięci oraz zwiększało rozmiar samego układu. Układ wyładowczy nie pracował też stabilnie. Stąd też moje dalsze prace naukowo-badawcze były skupione na stworzeniu nowego zminiaturyzowanego układu wyładowczego oraz na przeprowadzeniu jego charakterystyki spektroskopowej i analitycznej.

Przetestowałem różne konstrukcje, a do dalszych badań wybrałem nowy układ wyładowczy, który opisano w pracach [H6,H7]. Układ ten był w kolejnych pracach nieznacznie modyfikowany [H4,H5]. Wyładowania APGD generowano pod ciśnieniem atmosferycznym w atmosferze otaczającego powietrza pomiędzy elektrodą stałą o średnicy 2 mm a ciekłą kompaktową przepływową katodą o specjalnej konstrukcji (średnica wewnętrzna 2 mm). Kontakt elektryczny z elektrolitem (roztwór zakwaszony HCl) znajdował się na wysokości 2 mm poniżej strefy wyładowczej. Zastosowane rozwiązanie pozwoliło znacznie zmniejszyć rozmiar całego układu wyładowczego oraz prędkość wprowadzania cieczy do przestrzeni wyładowczej w porównaniu do klasycznych układów APGD [6,H8]. W celu lepszej stabilizacji prądu podtrzymującego wyładowania, w obwodzie anodowym zastosowano opornik balastowy ( $R > 1 \text{ k}\Omega$ ). Objętość plazmy oszacowano na 6 mm<sup>3</sup>, a gęstość mocy na 5 kW/cm<sup>3</sup> [H6]. Dodatkowo roztwór trawiony przez wyładowanie mógł być bezpośrednio usuwany z układu. Pod względem klasyfikacji zastosowany układ APGD był pomiędzy układem ELCAD (electrolyte cathode glow discharge) opisanego przez Cserfalvi i Mezeia [19-21] a układem LS-APGD (liquid sampling atmospheric pressure glow discharge) opisanego przez Marcusa i innych [13,16], łącząc zalety obu tych układów, tj. stosunkowo niskie granice wykrywalności (jak w przypadku ELCAD) jak i małe przepływy próbek (jak w przypadku LS-APGD). Bardzo podobne układy do mojej konstrukcji, dwa-trzy lata później były badane przez grupę naukowców z USA i Chin [15,17,18,27,28]. Zastosowane źródło wyładowcze ze względu na jego przepływowy charakter można było w prosty sposób połączyć z analizą wstrzykowo-przepływową (FIA) lub zastosować jako specyficzny detektor w chromatografii cieczowej (HPLC) [H8].

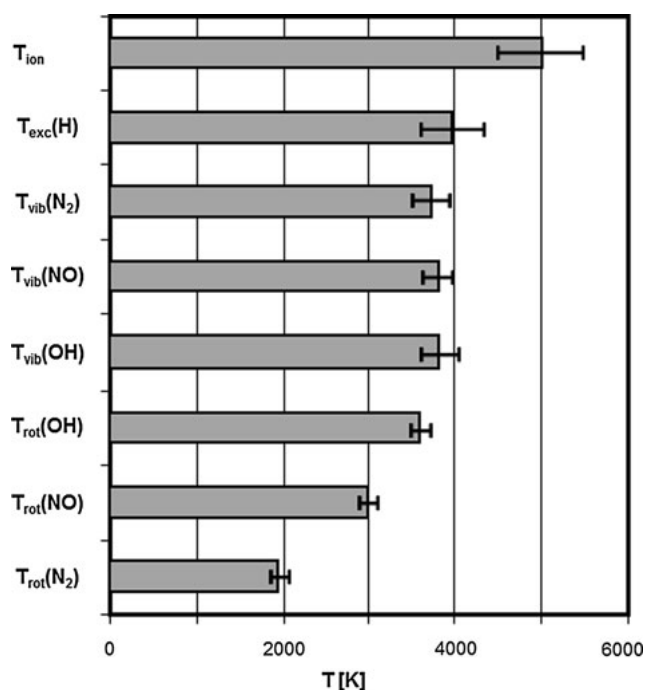
W pracy [H8] zaprezentowałem przegląd literatury dotyczący analitycznej charakterystyki jak i rozwiązań sprzętowych układów APGD generowanych w kontakcie z cieczą. Przedyskutowano wpływ warunków eksperymentalnych na analityczne zastosowanie APGD jak i mechanizmy reakcji plazmochemicznych w APGD. Praca zawiera także kierunki rozwoju różnych układów APGD generowanego w kontakcie z FLC w analitycznej spektrometrii atomowej.

Tab. 1 Wyznaczone temperatury optyczne i gęstość elektronowa dla zminiaturyzowanego systemu APGD z ciekłą przepływającą katodą [H7].

Parametry plazmy	APGD
$T_{ion}, K$	4900 – 5200
$T_{exc}(H), K$	3100 – 4200
$T_{vib}(OH), K$	3800 – 4200
$T_{vib}(NO), K$	3300 – 3500
$T_{vib}(N_2), K$	3100 – 4600
$T_{rot}(OH), K$	2700 – 4100
$T_{rot}(NO), K$	2900 – 3100
$T_{rot}(N_2), K$	1700 – 2100
$n_e, cm^{-3}$	$(3.4 - 6.8) \times 10^{14}$

W pracy [H7] po raz pierwszy w sposób kompleksowy scharakteryzowałem zminiaturyzowane wyładowanie jarzeniowe generowane w kontakcie z FLC, pracujące w atmosferze otaczającego powietrza. Na widmie emisyjnym wyładowania zidentyfikowałem pasma cząsteczek OH, N<sub>2</sub>, NO oraz NH (tzw. stałe składniki widma emisyjnego). Dodatkowo zaobserwowałem linie atomowe H i O. Wyzaczyłem ważne parametry opisujące analizowane wyładowanie, tj. temperatury optyczne i gęstość elektronową dla różnych warunków eksperymentalnych (odległość pomiędzy elektrodami, stężenie HCl w elektrolicie, szybkość przepływu próbki) (patrz tabela 1). Dodatkowo wyznaczyłem stosunek linii jonowych do atomowych Mg (MgII/MgI), który się zmieniał od 0,27 do 0,80. Wyznaczony stopień jonizacji dla Mg był od 9 do 21%, podczas gdy gęstość elektronowa ( $n_e$ ) zmieniała się w zakresie  $(3,4-6,8) \times 10^{14} cm^{-3}$ . Generowane wyładowania charakteryzowało się nierównowagowym rozkładem temperatur. Temperatury wzbudzenia ( $T_{exc}$ ) i oscylacyjne ( $T_{vib}$ ) były do siebie zbliżone i wynosiły ok. 4000 K (patrz rys. 1). Jednak były one wyraźnie niższe niż temperatura jonizacji ( $T_{ion}$ ), która wynosiła 4900-5200 K. Najciekawszą zależność zaobserwowano w przypadku temperatury rotacyjnej ( $T_{rot}$ ), wyznaczonej na podstawie widma emisyjnego różnych cząsteczek dwuatomowych, tj. OH, NO i N<sub>2</sub>. Dla analizowanego układu APGD zaobserwowano następujące zależności:  $T_{rot}(OH) > T_{rot}(NO) > T_{rot}(N_2)$ . Nierównowagowy rozkład temperatur rotacyjnych świadczył o różnym mechanizmie powstawania i/lub wzbudzenia tych cząsteczek w strefie wyładowczej oraz o różnych miejscach ich wzbudzenia [H7]. Cząsteczki N<sub>2</sub> mogły dyfundować z otaczającego powietrza do rdzenia strefy wyładowczej, który składa się głównie z pary wodnej, produktów jej rozpadu (np. OH, H, O) oraz jonów H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> [H7]. Dlatego też może ulegać wzbudzeniu w przestrzeni poza rdzeniem wyładowania, który jest z natury chłodniejszy [H7].

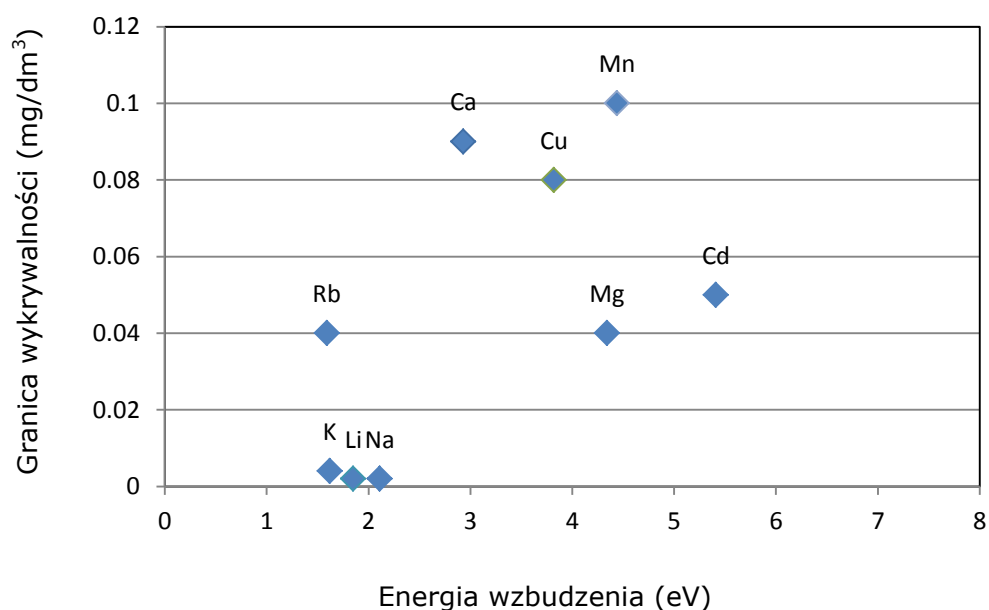




Rys. 1 Rozkład temperatury dla zminiaturyzowanego APGD generowanego w kontakcie z ciekłą przepływająca elektroda [H7].

W pracy [H6] zaprezentowałem charakterystykę analityczną nowego zminiaturyzowanego systemu APGD-OES. Na początku zoptymalizowałem warunki pracy układu wyładowczego (na przykładzie intensywności linii atomowych ZnI i CuI leżących przy długości fali odpowiednio 213,86 i 324,75 nm), tj. przepływ próbki, odległość pomiędzy elektrodami i stężenie HCl. Najlepszą czułość dla tych pierwiastków uzyskano dla przepływu próbki 0,6 cm<sup>3</sup>/min, odległości pomiędzy elektrodami 2,5 mm i stężeniu HCl równym 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Dla szeregu pierwiastków, tj. Ca, Cd, Cu, K, Li, Mg, Mn, Na, Rb i Zn, wyznaczyłem granice wykrywalności, zakresy liniowości wskazań oraz precyzję pomiarów. Wyznaczone granice wykrywalności były w zakresie od 0,002 do 0,1 mg/dm<sup>3</sup> przy bardzo krótkim czasie pomiaru (czas integracji 0,1s, czas samego pomiaru 15 s) oraz przy bardzo małym przepływie próbki, tj. 0,6 cm<sup>3</sup>/min (patrz rys. 2). Precyzja pomiarowa (definiowana jako względne odchylenie standardowe, RSD) była na poziomie od 2,6 do 6,5%. Zauważyłem, że w wyładowaniu wzbudzeniu ulegają głównie metale o energii wzbudzenia poniżej 6 eV, chociaż na widmie emisyjnym obserwowano widma cząstek, które posiadają energię wzbudzenia ok. 11 eV. Dodatkowo, analizowane wyładowanie było odporne na wprowadzanie łatwo jonizujących się pierwiastków (EIE) na przykładzie jonów Na i Mg. Skonstruowane źródło mikrowyładowcze zastosowałem do oznaczenia zawartości m.in.: Ca, K, Mg, Mn, Na i Zn w próbkach rzeczywistych, tj. w wodzie mineralnej, liściach herbaty (po rozтворzeniu w systemie otwartym w mieszaninie stężonego HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) oraz naparach liści herbaty. Analogiczne badania składu pierwiastkowego próbek rzeczywistych przeprowadzono za pomocą płomieniowej

atomowej spektrometrii absorpcyjnej (F-AAS), uzyskując dużą zgodność pomiędzy obiema technikami analitycznymi.



Rys.2 Wyznaczone granice wykrywalności (LOD) dla układu APGD-OES [H6].

Wyniki opisane w pracy [H6] zostały przez mnie także zaprezentowane podczas konferencji European Symposium on Atomic Spectrometry (ESAS2010), na której to prezentowany materiał badawczy został wyróżniony, a poster otrzymał nagrodę (Best Poster Presentation Awards).

Niestety, pomimo starań, zastosowanie klasycznej metody APGD-OES w analizie śladowej jest wciąż ograniczone i sprowadza się do oznaczeń głównych składników próbek, np. Ca, K, Mg oraz Na. Dzieje się tak ze względu na interferencje spektralne pochodzące od stałych składników widma emisyjnego tego mikrowyładowania, tj. cząsteczek NO, N<sub>2</sub> i OH oraz efektów matrycowych [H5, H8]. Wyznaczone granice wykrywalności oznaczanych pierwiastków okazały się niewystarczające, szczególnie w przypadku oznaczania śladowych zawartości pierwiastków innych niż Na, K, Li, Ca i Mg, np. w próbkach środowiskowych [H5]. Stąd też celem następnych moich prac była modyfikacja składu ciekłej katody w celu polepszenia charakterystyki analitycznej układu (głównie czułości, stosunku sygnału do tła oraz granic wykrywalności) [H5]. Wyselekcjonowano w tym celu związki powierzchniowo czynne, które posiadają właściwości samoorganizujące. Przetestowano różnego rodzaju surfaktanty (kationowe i anionowe oraz niejonowe). Spośród nich najlepsze własności wykazywały niejonowe związki powierzchniowo czynne (grupa Triton-ów) o różnych długościach łańcucha oksyetylenowego (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>. Do dalszych badań wybrałem następujące związki powierzchniowo czynne niejonowe: Triton X-45, X-100, X-405 i X-705 [H5]. Testowałem różne stężenia związków powierzchniowo czynnych (w zakresie od 0,5x do 10x cmc,

gdzie  $x_{cmc}$  oznacza krotność krytycznego stężenia micelarnego). Po raz pierwszy na świecie wykazałem, że dodatek związków powierzchniowo czynnych do roztworów elektrolitów zwiększa czułość linii atomowych wybranych pierwiastków, obniża poziom tła w ich otoczeniu oraz intensywność emisji stałych składników widma APGD, m.in. pasm cząsteczkowych NO, OH i N<sub>2</sub> [H5,H8]. Podobne właściwości wykazują też małych cząsteczkowe związki organiczne, np. alkohol etylowy, kwas mrówkowy, kwas octowy [H8,15,18]. Mechanizm odpowiedzialny za ww. efekty nie jest dotychczas poznany. Obniżenie temperatury wrzenia jak i napięcia powierzchniowego roztworu ciekłej przepływającej katody nie tłumaczy wszystkich obserwowanych zmian, np. różnego efektu wzmocnienia w zależności od energii wzbudzenia [12]. Dla surfaktantów Triton X-405 i Triton X-705 zaobserwowano największy wzrost czułości linii atomowych oraz największy spadek intensywności tła [H5,10,12]. Niestety, zastosowanie surfaktantu Triton X-705 było utrudnione ze względu na dużą lepkość roztworów elektrolitów zawierających ten surfaktant. Dlatego też w dalszych pracach stosowano Triton X-405 [H5,10,12]. Najsilniejsze efekty wzmocnienia intensywności linii atomowych zaobserwowano dla linii atomowych pierwiastków o energiach wzbudzenia w zakresie od 3,7 do 4,9 eV [12]. Na uwagę zasługuje fakt, że maksymalne wartości wzmocnienia są zbliżone do energii wzbudzenia cząsteczki OH, tj. 4,1 eV [12].

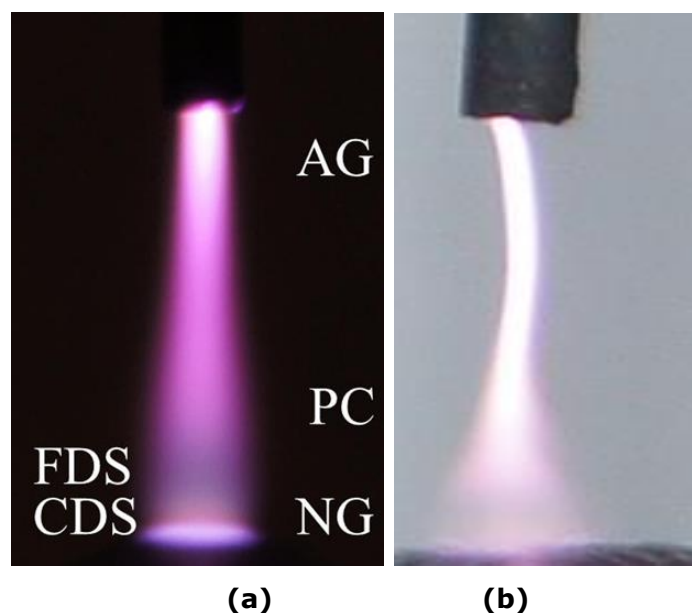
Wyznaczone granice wykrywalności oznaczanych pierwiastków (Ag, Ca, Cd, Co, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, Zn) dla układów z dodatkiem Triton X-405 były w zakresie od 0,0003 do 0,40 mg dm<sup>-3</sup> a precyzja pomiarowa (jako RSD) w zakresie od 2 do 12%. Wyznaczone granice wykrywalności (LOD) dla układu APGD generowanego w kontakcie z FLC z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego były lepsze od 2 (Na) do 25 razy (Mn) w porównaniu do układu APGD z FLC bez dodatku środka powierzchniowo czynnego [H5]. Opisany układ APGD-OES ze zmodyfikowanym składem elektrolitu użyto do oznaczania Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na i Zn w próbkach środowiskowych zebranych w parku krajobrazowym (kolorowe jeziora w Rudawach Janowickich, Dolny Śląsk), tj. próbki wód z jezior, ekstrakty gleby oraz ekstrakty igieł świerka. Wyniki porównano z analogicznymi uzyskanymi przy użyciu płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (F-AAS), otrzymując bardzo dobrą zbieżność pomiędzy wynikami analiz [H5].

W następnej pracy analizowałem procesy plazmochemiczne zachodzące w fazie ciekłej, gazowej (wyładowania) jak i na styku faz: ciecz – wyładowanie dla APGD [H4]. Stwierdziłem, że w wyniku oddziaływania wyładowania z cieczą w atmosferze otaczającego powietrza powstają, w roztworze trawionym przez wyładowanie, jony NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> oraz NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Dodatkowo w fazie wodnej i gazowej powstają reaktywne formy tlenu (ROS) oraz azotu (RNS), m.in. nadtlenek wodoru (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), rodniki OH, NO, O. Dodatkowo zaobserwowałem spadek pH roztworu trawionego przez wyładowanie, głównie na skutek produkcji HNO<sub>3</sub>. Okazało się, że wprowadzane do układu wraz z elektrolitem związki

powierzchniowo czynne ulegają rozkładowi [H4]. W przypadku lekkiego Tritonu (X-45) prawie w 100% a w przypadku ciężkiego Tritonu (X-405) następuje prawdopodobnie skrócenie łańcucha polioksyetylenowego (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-). Podobna sytuacja miała miejsce w przypadku barwnika organicznego – czerwieni metylowej, który uległ rozkładowi z wydajnością od 72 do 99%. Za rozkład związków organicznych w fazie wodnej są odpowiedzialne ROS i RNS, których bogatym źródłem jest APGD generowane w kontakcie z cieczą [H4]. Dodatkowo wykazałem, że następuje też wydajna redukcja jonów Cr(VI) do mniej toksycznych jonów Cr(III) i/lub do Cr metalicznego. Dalsze badania za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) wskazują, że powstają nanocząstki Cr o wielkości poniżej 100 nm (nie publikowane). Stopień redukcji jonów Cr(VI) z roztworu o stężeniu tych jonów 100 mg/dm<sup>3</sup> za pomocą APGD wynosi od 50 do 93%. Jednak w przypadku dodatku niewielkich ilości C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH do roztworu zawierającego jony Cr(VI) o stężeniu nawet 500 mg/dm<sup>3</sup> stopień redukcji jonów Cr(VI) był 100% [H4]. Rozszerza to możliwość aplikacji wyładowania APGD nie tylko do analizy spektrochemicznej, ale również do oczyszczania wód z toksycznych (i niebezpiecznych) zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych jak i do syntezy nanocząstek [H4]. Zaletą stosowanego układu jest jego przepływowy charakter, co umożliwia skalowanie samego procesu oraz zwiększenie wydajności produkcji nanocząstek [29].

Należy także zaznaczyć, że podczas wprowadzania związków organicznych do układu APGD (np. surfaktantów, czerwieni metylowej), na widmie emisyjnym nie zaobserwowano linii atomowych węgla (C I), pasm cząsteczek dwuatomowych zawierających w swoim składzie C (np. CH, C<sub>2</sub>), lub pasm cząsteczek będących produktami reakcji C z N lub O (np. CN, CO, CO<sup>+</sup>) [H4,H5]. Prawdopodobnie jest to spowodowane selektywnym wygaszaniem widm tych składników atomowych i molekularnych przez m.in. parę wodną [H4]. Z drugiej strony powstające proste związki organiczne mogą wygaszać emisję cząsteczek dwuatomowych, np. OH, NO, N<sub>2</sub>, i stąd wprowadzenie, np. Tritonów wraz z elektrolitem prowadzi do obniżenia tła promieniowania plazmy [H5].

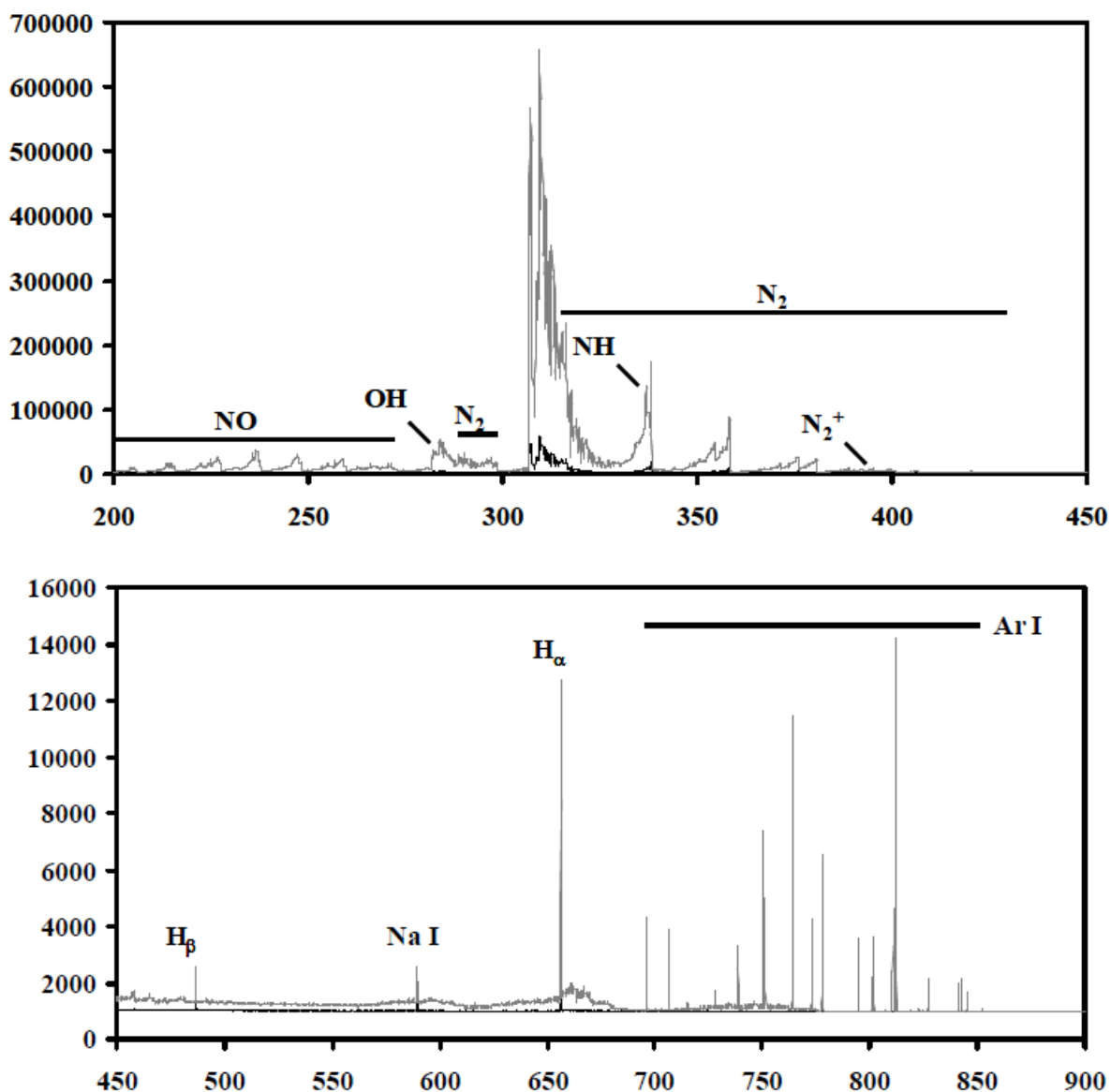
Po raz pierwszy badałem także nowy typ mikrowyładowań jarzeniowych pod ciśnieniem atmosferycznym ( $\mu$ APGD), generowanych w atmosferze otaczającego powietrza pomiędzy argonowym (lub helowym) mikrodżetem a zminiaturyzowaną ciekłą przepływającą elektrodą [H1,H2,H3,H4]. W tym przypadku gaz wyładowczy/formujący mikrodżet (tj. struga gazowa) był wprowadzany za pomocą stalowej mikrokapilary (średnica wewnętrzna od 0,5 do 0,7 mm) i podtrzymywał mikrowyładowanie pomiędzy anodą a ciekłą przepływającą katodą. Struktura mikrowyładowania przypominała klasyczne wyładowania jarzeniowe generowane pod obniżonym ciśnieniem (rys. 3) a objętość wyładowania oszacowano na <1,5 mm<sup>3</sup>.



Rys.3 Struktura mikrowyładowań (nie w skali) generowanych w kontakcie z FLC a) mikrodżet He (He- $\mu$ APGD) b) mikrodżet Ar (Ar- $\mu$ APGD). W przypadku mikrodżetu He zaznaczono strefy wyladowcze (CDS, NG, FDS, PC, AG) [H1].

W przestrzeni między elektrodami można było wyróżnić następujące strefy wyladowcze: ciemnię katodową (Crookes'a) (CDS), jarzenie ujemne (NG), ciemnię Faradaya (FDS), zorzę dodatnią (PC), poświatę anodową (AG) (patrz rys. 3). W przestrzeni przykatodowej zidentyfikowałem pasma: NO, OH, N<sub>2</sub> oraz linie atomowe H, O dla He- $\mu$ APGD i dodatkowo pasma N<sub>2</sub><sup>+</sup> oraz liczne linie atomowe Ar (Ar I) dla Ar- $\mu$ APGD. Nowe źródło wzbudzenia scharakteryzowałem i wyznaczyłem temperatury wzbudzenia ( $T_{exc}$ ), oscylacyjne ( $T_{vib}$ ), rotacyjne ( $T_{rot}$ ) oraz gęstość elektronową ( $n_e$ ). Przeanalizowałem morfologię widm emisyjnych przestrzeni przykatodowej i przyanodowej wyladowań ze względu na ich potencjalne zastosowanie w analitycznej spektrometrii atomowej [H3]. Przeanalizowałem także zmiany intensywności głównych składników wyladowania, tj. NO, NH, OH, H i O, dla różnych warunków jego generowania, m.in. przepływ argonu i helu [H1, H3].

Po raz pierwszy na świecie zbadałem możliwość zastosowania badanego zminiaturyzowanego układu mikrowyładowczego jako plazmowego źródła wzbudzenia w analitycznej spektrometrii atomowej [H2,H3]. Zauważyłem, że w przestrzeni przykatodowej łatwo ulegają wzbudzeniu pierwiastki I i II grupy, tj. Na, Ca, K, Mg, które w formie jonów są podawane wraz z elektrolitem do przestrzeni wyladowczej [H3]. Wzbudzenie ich następuje także w przestrzeni przyanodowej na skutek dyfuzji atomów, przy czym wraz z wzrostem przepływu gazu formującego mikrodżet, ilość dyfundujących atomów do przestrzeni przyanodowej wyraźnie maleje [H3].



Rys.4 Widmo emisyjne Ar- $\mu$ APGD (szare) i He- $\mu$ APGD (czarne) w zakresie od 200 do 900 nm [H2].

Charakterystykę spektroskopową mikrodżeta z kompaktową konstrukcją ciekłej przepływającej katody przedstawiono w pracach [H1,H3]. Wyznaczone parametry spektroskopowe opisujące plazmę dla mikrodżetu argonowego (Ar- $\mu$ APGD) i helowego (He- $\mu$ APGD), tj. temperatury optyczne i gęstość elektronową, zestawiono w tabeli 2. Jak widać generowane plazmy są nierównowagowe i nietermiczne. Wyznaczone temperatury wzbudzenia dla atomów H dla Ar- $\mu$ APGD są większe niż w przypadku He- $\mu$ APGD. Prawdopodobnie jest to związane z powstawaniem wysokoenergetycznych atomów H lub z transferem energii z metastabilnych stanów Ar [H3]. Temperatura wzbudzenia wyznaczana w oparciu o linie atomowe ArI osiąga też wysokie wartości, tj. 7400-7800 K. Dodatkowo wyznaczone gęstości elektronowe ( $n_e$ ) dla Ar- $\mu$ APGD były większe niż w przypadku He- $\mu$ APGD, tj.  $n_e(\text{Ar}) > n_e(\text{He})$ . Można to połączyć ze strukturą

mikrowyładowania, która w przypadku Ar- $\mu$ APGD przypomina nitkę, a w przypadku He- $\mu$ APGD jest rozmyta (patrz rys. 4) [H1]. Stąd gęstość mocy (moc przypadająca na jednostkę objętości) dla Ar- $\mu$ APGD jest znacznie większa niż w przypadku He- $\mu$ APGD [H1]. Pozostałe temperatury były porównywalne.

Wzrost przepływu gazów tworzących mikrodżet powodował wzrost intensywności następujących pasm molekularnych: N<sub>2</sub> i NO. Prawdopodobnie jest to powiązane ze zwiększoną dyfuzją powietrza do strefy wyładowczej [H1,H3]. W pracach [H1,H3] przedyskutowałem też reakcje i procesy plazmochemiczne zachodzące podczas generowania mikrowyładowań.

Tab. 2 Wyznaczone temperatury jak i gęstość elektronowa dla układu  $\mu$ APGD-OES z helowym lub argonowym mikrodżetem w przestrzeni przykatodowej [H1,H3].

Parametry plazmy	He- $\mu$ APGD	Ar- $\mu$ APGD
T <sub>exc</sub> (Ar), K	–	7 400 - 7 800
T <sub>exc</sub> (H), K	4 300 - 4 500	11 000 - 15 000
T <sub>vib</sub> (OH), K	2 800 - 4 200	2 900 - 3 400
T <sub>vib</sub> (N <sub>2</sub> ), K	3 800 - 4 200	3 400 - 4 000
T <sub>rot</sub> (OH), K	2 800 - 3 600	2 000 - 2 600
T <sub>rot</sub> (N <sub>2</sub> ), K	1 500 - 1 900	1 600 - 1 950
n <sub>e</sub> , cm <sup>-3</sup>	(2 - 4) × 10 <sup>14</sup>	(2 - 11) × 10 <sup>14</sup>

Dalsze badania nad  $\mu$ APGD wskazują, że wzbudzeniu w plazmie ulegają pierwiastki, np. Na, K, Li, Mg, Ca, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn [H2]. Porównałem granice wykrywalności dla Ar- $\mu$ APGD i He- $\mu$ APGD (patrz tabela 3). Nieznacznie lepsze wartości granic wykrywalności jak i względne odchylenia standardowe (RSD), zaobserwowano dla He- $\mu$ APGD. Dla tego układu, tło promieniowania było też mniejsze (rys. 4) i dlatego też dalsze badania przeprowadzono dla tego układu.

Badania prowadzono pod kątem zastosowania  $\mu$ APGD do analizy próbek wód naturalnych, oznaczając zawartości Ca, K, Li, Mg i Na. Granice wykrywalności dla tych pierwiastków były w zakresie od 0,001 do 0,077 mg dm<sup>-3</sup> [H2]. Wyniki porównano z danymi uzyskanymi dla metody płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (F-AAS), uzyskując dobrą zbieżność pomiędzy wynikami dla obu metod (błąd w zakresie od -2,1 do +10,1%). Wyznaczony odzysk mieścił się w zakresie (w nawiasie analizowany pierwiastek) od 94,6 do 102,7% (Ca), od 100,7 do 106,9% (K), od 90,6 do 95,3%(Mg) i od 95,2 do 103,2% (Na), wskazując na dobrą dokładność pomiaru.

Tab. 3 Wyznaczone granice wykrywalności (LOD) oraz względne odchylenie standardowe (RSD) dla układu Ar- $\mu$ APGD i He- $\mu$ APGD [H2].

Pierwiastek	Dł. Fali (nm)	Energia wzbudzenia (eV)	Ar- $\mu$ APGD		He- $\mu$ APGD	
			LOD (mg/dm <sup>3</sup> )	RSD (%)	LOD (mg/dm <sup>3</sup> )	RSD (%)
Ca	422,67	2,93	0,156	3,2	0,077	2,4
Cd	228,80	5,41	0,144	5,3	0,089	3,1
Cu	324,75	3,82	0,168	3,5	0,102	3,1
Fe	248,32	4,99	0,970	5,9	0,790	4,0
K	766,49	1,62	0,007	2,6	0,006	1,8
Li	670,80	1,85	0,004	3,2	0,003	3,8
Mg	285,21	4,34	0,030	3,2	0,021	2,0
Mn	279,48	4,44	0,110	4,0	0,090	3,7
Na	588,99	2,11	0,003	1,4	0,001	1,6
Zn	213,86	5,80	0,487	4,4	0,103	3,4

W pracach [H1,H3,H4] analizowałem procesy zachodzące w fazie gazowej (plazmy), ciekłej jak i na styku tych faz dla  $\mu$ APGD. Podobnie jak było to w przypadku układu APGD [H4], w elektrolicie trawionymi przez mikrowyładowanie ( $\mu$ APGD) powstają reaktywne formy tlenu i azotu (ROS i RNS) [H1,H4]. Przeprowadziłem też wstępne badania nad procesami oczyszczania roztworów wodnych zawierających różnego rodzaju zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne za pomocą argonowych mikrowyładowań jarzeniowych pod ciśnieniem atmosferycznym generowanych w kontakcie z ciekłą przepływającą elektrodą. Wykazałem, że w tym układzie następuje wydajny rozkład związków powierzchniowo czynnych (Triton X-45, Triton X-405), czerwieni metylowej jak i redukcja jonów Cr(VI) [H4]. Zaobserwowałem także powstawanie nanocząstek, np. Cr lub Au, po wprowadzeniu wraz z elektrolitem odpowiednio jonów Cr(VI) (niepublikowane) lub jonów Au(III) do plazmy [12,44]. Maksymalne stężenia H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w roztworze trawionym przez mikrowyładowanie, wynosiły odpowiednio: 19 i 55 mg/dm<sup>3</sup> dla mikrodżetu Ar i He generowanego w kontakcie z ciekłą przepływającą elektrodą [H1,H4]. Podobnie jak w przypadku układu APGD, wprowadzanie do układu mikrowyładowczego związków organicznych nie powodowało pojawienia się na widmie emisyjnych dodatkowych linii C I i pasm cząsteczek zawierających atomy C. W układach tych zaobserwowano także



powstawanie jonów  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  w roztworach podanych trawieniu przez plazmę oraz spadek ich pH.

Przygotowano także opracowania literaturowe dotyczące techniki chemicznego generowania wodorków i zimnych par (CVG/HG) za pomocą borowodorku sodu ( $\text{NaBH}_4$ , THB) w analitycznej spektrometrii atomowej oraz kierunku rozwoju tej metody wprowadzania próbek [H10]. W pracy omówiono szczegółowo różne rozwiązania aparaturowe stosowane podczas łączenia techniki generowania wodorków (CVG) z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP) i mikrofalowo indukowaną plazmą (MIP) oraz kierunki rozwoju tych technik łączonych w analitycznej spektrometrii atomowej. Trzecia część przez mnie prowadzonych badań związana jest z połączeniem systemu generowania par (CVG) z wyładowaniami mikrofalowymi (MIP) o niskiej mocy (50-200W) [H9]. Plazma wzbudzona mikrofalami była generowana w rurce kwarcowej o średnicy wewnętrznej 2,2 mm, która z kolei znajdowała się we wnęce rezonatora  $\text{TE}_{101}$ . Przeanalizowałem system: CVG-MIP-OES w których zastosowano mieszaninę Ar i He jako gazy nośne (CVG-Ar/He-MIP-OES). Na początku zoptymalizowałem warunki generowania zimnych par (Hg) oraz wodorków (As, Sb) jak i warunki generowania plazmy wzbudzonej mikrofalowej (przepływ gazu plazmotwórczego, stosunek objętościowy Ar do He, moc wyładowania) – patrz tabela 4.

Tab. 4 Optymalne warunki do oznaczania As, Sb i Hg za pomocą systemu CVG-Ar-He-MIP-OES [H9].

	As	Sb	Hg
<b>Warunki generowania plazmy</b>			
Stosunek Ar:He, % v/v	90:10	80:20	80:20
Przepływ gazu, $\text{dm}^3 \text{ min}^{-1}$	0,5	0,5	0,5
Przyłożona moc, W	200	200	200
<b>Warunki generowania CVG</b>			
Stężenie THB, % m/v	1,0	0,5	1,0
Stężenie HCl, $\text{mol dm}^3$	2,0	2,0	2,0
Przepływ THB, $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	1,0	1,0	1,0
Przepływ próbki, $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	1,0	1,0	1,0
Prędkość odpływu ścieków, $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	2,0	2,0	2,0

Wyzaczyłem parametry spektroskopowe analizowanego układu, tj. temperatury wzbudzenia (Ar, H), rotacyjne (OH) i oscylacyjne (OH) jak i gęstość elektronową ( $n_e$ ). Wprowadzenie do układu niewielkich ilości He (ok. 10-20%) do plazmy Ar okazało się bardzo korzystne w przypadku procesów atomizacji/wzbudzenia As, Sb i Hg. Dla tych warunków zaobserwowano wzrost gęstości elektronowej, temperatury wzbudzenia jak i temperatury rotacyjnej [H9]. Wyznaczone granice wykrywalności dla tego układu wynosiły odpowiednio: 4.1 (As), 1.8 (Sb) i 1.4 (Hg)  $\text{ng cm}^{-3}$  i były od 9 do 17 razy lepsze niż w przypadku układu CVG-MIP-OES pracującego tylko w atmosferze Ar (tabela 5). Dla

układu Ar-He-CVG-MIP-OES zaobserwowano lepszą precyzję pomiarową (jako RSD) jak i stosunek sygnału do tła (SBR). Odzysk As, Sb i Hg (o stężeniu odpowiednio 50 i 100 ng/cm<sup>3</sup>) wyznaczony dla próbek wody wodociągowej wynosił odpowiednio 92-98% i 96-101%.

Tab. 5 Porównanie parametrów analitycznych dla systemu Ar-CVG-MIP-OES i Ar-He-CVG-MIP-OES podczas oznaczania As, Sb i Hg [H9].

	Granice wykrywalności (µg dm <sup>-3</sup> )		Precyzja pomiarowa (%)		Stosunek sygnału do tła	
	Ar	Ar-He	Ar	Ar-He	Ar	Ar-He
As	38	4,1	3,2	1,9	12	81
Sb	31	1,8	3,4	1,3	72	440
Hg	12	1,4	2,9	1,8	6,2	78

Moje badania nad mikrofalowo indukowaną plazmą (MIP) zostały opublikowane w numerze specjalnym czasopisma Journal of Analytical Atomic Spectrometry (JAAS), dotyczącym spektrometrii atomowej w środkowej i wschodniej Europie oraz znajdowały się w TOP10 najczęściej czytanych artykułów JAAS-a.

Niestety, pomimo wielu badań przeprowadzonych przeze mnie nad zastosowaniem APGD/µAPGD w analizie pierwiastkowej metodą OES, stan wiedzy na temat procesów fizykochemicznych zachodzący w fazie ciekłej, gazowej oraz na granicy faz ciecwyładowanie jest jeszcze stosunkowo niewielki. Poznanie tych mechanizmów (tj. reakcji i procesów plazmowych) pozwoliłoby lepiej zoptymalizować układ mikrowyładowczy, np. z punktu widzenia wprowadzania do przestrzeni wyladowczej roztworów próbek o złożonych matrycach, czy zastosować go w innych dziedzinach nauki i techniki, np. w nanotechnologii, inżynierii materiałowej, środowiska i biomedycznej [30-32]. Dlatego też m.in. z mojej inicjatywy, powstał projekt badawczy pt.: „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”, który jest obecnie finansowany przez NCN w ramach programu OPUS7 (lata 2015-2018). W projekcie jestem głównym wykonawcą. Kierownikiem projektu jest dr hab. Paweł Pohl.

Zaletami stosowanych przeze mnie zminiaturyzowanych układów wyladowczych APGD są bardzo niskie koszty układu (ok. 10 zł), ich duża żywotność (ok. 2 lata), stosunkowo dobra charakterystyka analityczna (zbliżona do F-AAS) oraz możliwość modyfikacji oraz łączenia z innymi systemami/technikami analitycznymi pracującymi w układzie przepływowym, np. analizą wstrzykowo-przepływową (FIA), chromatografią

cieczową (HPLC), itd. [H8]. Zastosowane układy można zastosować jako elementy zminiaturyzowanych i przenośnych systemów analitycznych [H8]. Można je zastosować do analizy szeregu próbek, nawet o złożonej matrycy [H5,H6,H8]. Do zalet należy wyróżnić także pracę w atmosferze otaczającego powietrza, niskie przykładane moce (10-40 W), prostota działania, możliwość analizy próbek on-line. Mam nadzieję, że opracowane i badane przez mnie zminiaturyzowane wyładowania w przyszłości będzie można zastosować jako alternatywne źródła wzbudzenia w stosunku do wielkogabarytowych urządzeń, np. spektrometry ICP-OES czy F-AAS.

Zastosowanie  $\mu$ APGD z mikrodżetem gazowego rozszerza uniwersalność układu [H2,H3,H8]. Oprócz analizy spektrochemicznej próbek ciekłych można było oznaczać pierwiastki tworzące lotne indywidua (np. As, Hg, Sb, Se), które w formie wodorków (As, Sb, Se) lub zimnych par (Hg) były transportowane do strefy wyładowczej za pomocą gazu nośnego/wyładowczego (Ar, He) i wzbudzały się głównie w strefie przyanodowej [7-9]. Stabilność pracy takiego wyładowania była także większa niż w przypadku wyładowania APGD, np. układ pracował w szerszym zakresie natężeń prądu oraz przy większym zakresie odległości pomiędzy elektrodami. Niestety do wad układu  $\mu$ APGD należy zaliczyć większą ilość wprowadzanej cieczy do układu oraz wzrost promieniowania tła na skutek procesów rekombinacji oraz reakcji z udziałem wysokoenergetycznych stanów Ar lub He [H1,H2,H3]. Procesy te są nasilone w przypadku Ar- $\mu$ APGD [H3].

Charakterystykę analityczną układu Ar- $\mu$ APGD można także modyfikować wprowadzając do układu niewielkie ilości helu, jak miało to miejsce w przypadku wyładowań wzbudzonych mikrofalami (MIP). Co ciekawe, w przypadku układu z mikrodżetem argonowym, wprowadzanie niewielkich ilości He, nie polepszyło charakterystyki analitycznej układu (wyniki niepublikowane). Prawdopodobnie jest to związane z udziałem gazów (Ar, He) tylko w formowaniu mikrodżetu. Właściwe dla wyładowania reakcje atomizacji i wzbudzenia zachodzą w przestrzeni przykatodowej, która składa się z pary wodnej, wysokoenergetycznych elektronów, wzbudzonych stanów  $H_2O^*$ , cząsteczek OH, H, O, jonów  $H_2O^+/H_3O^+$  oraz z rozpylanych metali [H3]. Prawdopodobnie ze względu na wytworzone nadciśnienie w strefie przykatodowej, gazy formujące mikrodżet słabo penetrują tą część wyładowania i w związku z tym mogą mieć mały wpływ na procesy atomizacji i wzbudzenia metali.

Innymi zastosowaniami opracowanych i analizowanych wyładowań pracujących w trybie przepływającej cieczy (APGD,  $\mu$ APGD), oprócz analizy spektrochemicznej może być ciągła synteza nanocząstek lub innych specjalnych materiałów [29,33,34], sterylizacja, biodekontaminacja czy oczyszczanie wód z toksycznych i niebezpiecznych związków organicznych i nieorganicznych [H1,H4,29,35-37]. Te niekonwencjonalne jak i konwencjonalne zastosowania wyładowań są obecnie intensywnie badane [7-10,29,33-37] w współtworzonym przeze mnie zespole badawczo-naukowym składających się z doktorantów oraz studentów I i II stopnia. Zostały one opisane w części 5.

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Moja praca doktorska dotyczyła diagnostyki niskociśnieniowych wyładowań (stałoprądowych i zmiennoprądowych) o potencjalnym zastosowaniu w inżynierii powierzchni do nakładania cienkich warstw metodą wspomaganego plazmą chemicznego osadzania z fazy gazowej (PACVD). Analizowałem układy reaktywne zawierające m.in. związki metaloorganiczne (Ti i Sn) i krzemoorganiczne, węglowodory, azot oraz gazy nośne (Ar, He). Praca była powiązana w głównej mierze z analizą spektroskopową układów reaktywnych i w mniejszym stopniu z analizą produktów ich rozkładu lub reakcji zachodzących na powierzchni materiału (tj. cienkie warstwy). Od 2006r. zostałem zatrudniony jako asystent naukowo-dydaktyczny, a od 2010r. jako adiunkt naukowo – dydaktyczny na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Moja praca naukowa początkowo była powiązana z tematyką pracy doktorskiej oraz rozwojem metod diagnostycznych plazmy. Uzyskane wyniki dotyczące różnych układów stosowanych w PACVD zostały opublikowane w pracach [38-42] oraz były prezentowane na licznych konferencjach. Tematyka tych prac jest związana z osadzaniem warstw typu CN:H, TiCN:H, SiCN:H, SiC:H oraz metaloorganicznych za pomocą stałoprądowych i zmiennoprądowych wyładowań generowanych pod obniżonym ciśnieniem (do 1000 Pa).

W 2008r. gruntownie zmieniłem tematykę naukowo-badawczą. Moja praca była rozwijana w następujących kierunkach:

- konstrukcja, rozwój i badanie plazmowych źródeł wzbudzenia, które mogą mieć potencjalne zastosowanie w analitycznej spektrometrii atomowej i cząsteczkowej. Celem tej części była charakterystyka analityczna i spektroskopowa nowych plazmowych zminiaturyzowanych systemów analitycznych oraz określenie procesów i reakcji plazmochemicznych.
- analiza próbek żywności głównie metodą płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej/emisyjnej (F-AAS/F-OES). Celem tej części było opracowanie szybkich i prostych metod przygotowania próbek do oznaczenia mikroelementów (Zn, Cu, Mn, Fe) i makroelementów (Ca, Mg, K, Na) w próbkach żywności (głównie miody i cukry) metodą płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej i emisyjnej (F-AAS/F-OES).
- zastosowanie zimnej plazmy atmosferycznej do syntezy nanocząstek i do oczyszczania ścieków z zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych oraz badanie procesów plazmochemicznych zachodzących podczas ich generowania. Celem tej części było opracowanie oryginalnych metod syntezy nanocząstek metalicznych z udziałem mikrowyładowań generowanych w kontakcie z cieczą oraz określenie stopnia rozpadu związków niebezpiecznych (np. barwników

organicznych, związków powierzchniowo czynnych) w roztworze wodnym poddanych działaniu plazmy.

W części poświęconej badaniom z zakresu spektroskopowej charakterystyki plazmowych źródeł wzbudzenia analizowałem specjalnego rodzaju zminiaturyzowane wyładowania generowane pod ciśnieniem atmosferycznym w atmosferze powietrza, tj. APGD i  $\mu$ APGD oraz wyładowania mikrofalowe (MIP) (opisano w części 4).

Obecnie w współtworzonym przez mnie zespole trwają prace nad sprzężeniem mikrowyładowań jarzeniowych pod ciśnieniem atmosferycznym ( $\mu$ APGD) z techniką chemicznego generowania wodorków i zimnych par (HG/CVG) oraz nad bezpośrednią analizą próbek złożonych metodą APGD-OES/ $\mu$ APGD-OES. Po raz pierwszy na świecie sprzęgnięto zminiaturyzowany układ  $\mu$ APGD generowany w kontakcie z ciekłą przepływającą katodą z układem do chemicznego generowania par/generowania wodorków (CVG/HG) do oznaczania śladowych zawartości As, Hg, Sb i Se w próbkach środowiskowych [7,8]. Zaproponowany układ ma bardzo małe wymiary i może być zastosowany jako system przenośny. Wygenerowane wodorki (lub zimne pary Hg) są oddzielane w separatorze faz (GLS – gas liquid separator) i transportowane za pomocą gazu nośnego do mikrokomory wyładowczej pracującej pod ciśnieniem atmosferycznym. W celu eliminacji (lub ograniczenia) tła pochodzącego od głównych składników powietrza (m.in. pasm NO, N<sub>2</sub>) zastosowano dodatkowy strumień gazu osłonowego (helu), który był wprowadzony wzdłuż mikrodżetu. Zastosowano tutaj zminiaturyzowane wyładowanie jarzeniowe pomiędzy strugą gazową a ciekłą katodą (objętość plazmy < 1,5 mm<sup>3</sup>). Prace dotyczące sprzężenia systemu CVG z  $\mu$ APGD zostały opublikowane w artykułach [7,8]. Wyznaczone granice wykrywalności (na podstawie kryterium 3 $\sigma$ ) dla As, Hg, Sb i Se wynosiły odpowiednio: 4; 0,14; 1 i 3 ng/cm<sup>3</sup>. W przypadku Hg, analizowano certyfikowany materiał odniesienia (CRM) ludzkich włosów, uzyskując bardzo dobrą zgodność pomiędzy certyfikowaną a wyznaczoną zawartością Hg. Układ  $\mu$ APGD-OES zastosowano także do oznaczania zawartości As, Se i Sb w wodach leczniczych pochodzących z Kudowy-Zdrój [8]. Trwają też prace aplikacyjne nad zastosowaniem zmodyfikowanego układu chemicznego generowania par połączonego z nową konstrukcją  $\mu$ APGD (CVG- $\mu$ APGD-OES) do biomonitoringu zawartości Hg we Wrocławiu [9]. Jako bioindykator zanieczyszczenia Hg wybrano mchy, które zebrano w różnych częściach miasta Wrocławia. Do optymalizacji warunków pracy układu CVG- $\mu$ APGD-OES zastosowano zaawansowane metody statystyczne planowania eksperymentu (DoE – Design of Experiments). Optymalizowano zarówno warunki generowania zimnych par Hg jak i warunki pracy samego mikrowyładowania. Do oszacowania poziomu istotności optymalizowanych parametrów zastosowano diagram Pareto. Uzyskana granica wykrywalności dla Hg wynosiła 0,07 ng/cm<sup>3</sup>. Metoda przygotowania próbek polegała na

dwukrotnej ekstrakcji jednorodnego i wysuszonego materiału roślinnego za pomocą 5 mol/dm<sup>3</sup> roztworu HCl. W celu weryfikacji poprawności zaproponowanej metody ekstrakcji, analizowano także próbki mchów roztworzone w systemie otwartym za pomocą mieszaniny stężonego HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Próbki roztworzone jak i ekstrahowane analizowano metodą CVG-μAPGD-OES uzyskując bardzo dobrą zgodności. Badania odnośnie biomonitoringu Hg zostały także zaprezentowane podczas konferencji European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (EWCPS) w 2015r.

Dodatkowo prowadzone są prace nad fotochemicznym generowaniem par Hg (foto-CVG) oraz możliwości ich sprzęgnięcia z plazmą mikrofalową połączoną z optyczną spektrometrią emisyjną (MIP-OES), tj. foto-CVG-MIP-OES.

Prowadzone były też prace nad bezpośrednią analizą próbek złożonych metodą APGD-OES [10]. Jako materiał badawczy wybrano miody, które jest łatwo przygotować do analizy, np. przez rozpuszczenie w wodzie. Z drugiej strony zawierają one bardzo dużą ilości cukrów prostych (glukozę i fruktozę), co może zakłócać pomiar analityczny. Analizowano 1% i 5% wodne roztwory miódów zakwaszone HCl (stężenie końcowe 0,10 mol/dm<sup>3</sup>). W celu eliminacji efektów matrycowych oraz polepszenia czułości zastosowanej metody, do przygotowanych roztworów próbek miódów dodano związek powierzchniowo czynny (Triton X-405). Analizowano zawartości następujących pierwiastków: Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Rb i Zn w 16 próbkach miódów pszczelich. W celu weryfikacji wyników analiz, dodatkowo analizowane miody roztwarzano w systemie otwartym stosując mieszaninę HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tak przygotowane roztwory analizowano metodą APGD-OES. Uzyskano tutaj dobrą zbieżność wyników pomiędzy próbkami rozpuszczonymi a próbkami roztworzonymi. Artykuł dotyczący analizy miódów metodą APGD-OES został opublikowany w numerze specjalnym Journal of Analytical Atomic Spectrometry, który był poświęcony Prof. Barry-emu Sharpowi [10].

Prace dotyczące chemii analitycznej, spektrometrii atomowej i analizy żywności związane były z opracowaniem prostych procedur przygotowania próbek zawierających cukry (m.in. miody pszczele i cukier krystaliczny) z wykorzystaniem ekstrakcji do fazy stałej (SPE – solid phase extraction) pod kątem oznaczenia zawartości szeregu pierwiastków (głównych jak i śladowych) metodą płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej i emisyjnej (F-AAS/F-OES) [43-49]. W pracach tych zaproponowano szybką metodę oznaczania stężeń całkowitych wybranych pierwiastków (Ca, K, Mg, Na) w cukrze białym krystalicznym [43] przed ich oznaczeniem metodą F-AAS/F-OES, stosując proste rozpuszczanie w wodzie oraz jednokolumnową SPE na złożu silnie kwasowego kationitu Dowex 50Wx8-200. Zaproponowano także szybką metodę oznaczania stężeń całkowitych oraz form frakcyjnych pierwiastków śladowych w miodzie (na przykładzie Cu) przed ich oznaczeniem FAAS [44]. Zastosowano także metodę trawienia in-vitro do badania zawartości frakcji biodostępnej pierwiastków w miodach pszczelich [45]. Analizowano

bioprzyswajalność wybranych pierwiastków (Ca, Cu, Fe, Mg, Mn i Zn) w komercyjnych próbkach miodów pszczelich [45]. Badania wykonano stosując model trawienia enzymatycznego przy pomocy syntetycznych soków trawiennych zawierających pepsynę i pankreatynę. W pracy [46] analizowano zawartość polifenoli w próbkach ciemnych miodów, oraz kompleksy jakie tworzą polifenole z wybranymi metalami, tj. Ca, Fe, Mg, Zn, tzw. frakcja polifenolowa (hydrofobowa). Szybką i prostą metodę oznaczania Mg, Ca, Mn i Zn w miodach pszczelich metodą F-AAS opisano w pracach [47,48]. W pracy [47] oznaczano zawartości Mg i Ca w miodach stosując SPE (z zastosowaniem żywicy kationowymiennej Dowex 50W×8-400) jako metodę przygotowania próbek miodów do pomiaru. Podobną procedurę zastosowano do oznaczania Mn i Zn w próbkach miodów [48].

Inna część prac związana jest z zastosowaniem APGD/ $\mu$ APGD generowanych w kontakcie z cieczą do ciągłej syntezy nanocząstek metalicznych oraz do oczyszczania wód z zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych [29,34-36]. Badania te są na bardzo zaawansowanym etapie. Po raz pierwszy na świecie przeprowadzono plazmową syntezę nanocząstek Au w układzie przepływowym, stosując mikrowyładowania generowane w kontakcie z ciekłą przepływającą katodą [29,33,34]. Jako prekursor nanocząstek Au użyto kwasu chlorozłotowego ( $\text{HAuCl}_4$ ). W celu przeciwdziałania koalescencji powstających nanostruktur Au zastosowano naturalne i syntetyczne polimery hydrofilowe (np. żelatyna, skrobia, PVP, PVA) oraz inne związki organiczne (np. fruktoza) [29,33,34]. Stosowana metoda pozwala na otrzymywanie nanocząstek sferycznych o wielkości poniżej 100 nm (badania za pomocą dynamicznego rozpraszania światła, DLS, dynamic light scattering). Powstałe nanocząstki scharakteryzowano także za pomocą spektrofotometrii w zakresie UV-Vis oraz elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) i transmisyjnego (TEM) po ich oczyszczeniu. Na widmach absorpcyjnych w zakresie UV-Vis zidentyfikowano szerokie pasma wynikające ze zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego (LSPR, Lokalized Surface Plasmon Resonance), charakterystycznego dla sferycznych nanostruktur Au z maksimum leżącym w zakresie długości fali od 530 do 550 nm. Zastosowana metoda oprócz syntezy nanocząstek sferycznych, pozwala na otrzymywanie nanocząstek trójkątnych, nanogwiazd oraz nanoprętów Au stosując specyficzne warunki syntezy (obecnie w trakcie badań metodą SEM/TEM). Analizowano także możliwość zastosowania APGD do rozkładu (odbarwienia) wodnych roztworów barwników organicznych [35,36], porównując ją z innymi procesami zaawansowanego utleniania (AOPs - Advanced Oxidation Processes).

Dodatkowo prowadzone są prace nad zastosowaniem metody bioredukcji chemicznej, tj. z udziałem ekstraktów roślinnych, do syntezy nanocząstek Au oraz innych nanocząstek metalicznych (m.in. artykuł „Preparation and characterization of gold

nanoparticles using aqueous extracts of *Melissa officinalis*, *Salvia officinalis* and *Mentha piperita*”, w którym jestem autorem korespondencyjnym jest obecnie w recenzji).

Obecnie trwają też wstępne prace nad zastosowaniem zimnej plazmy atmosferycznej do sterylizacji próbek wód z bakterii oraz fitopatogenów [37] jak i toksycznych produktów przemian biochemicznych [50]. Wstępne badania zostały przeze mnie zaprezentowane podczas konferencji 22<sup>nd</sup> International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-22) w 2015, na której to aktywny udział został sfinansowany w ramach konkursu Krajowego Naukowego Ośrodka Wiodącego (program KNOW 2014-2018) – Wrocławskie Centrum Biotechnologii. Obecnie także staram się o pozyskania środków finansowych na zakup sprzętu i stworzenie laboratorium zastosowania zimnej plazmy atmosferycznej w biomedycynie (m.in. w ramach programu KNOW dla Biotechnologii) w którym m.in. będą badane procesy biotechnologiczne z udziałem zimnej plazmy atmosferycznej.

#### **Moja przyszła praca naukowo-badawcza będzie związana z:**

- konstrukcją i rozwojem zminiaturyzowanych wyładowań generowanych pod ciśnieniem atmosferycznym (np. mikroplazm barierowych, nanosekundowych, mikrofalowych, jarzeniowych) i ich zastosowań w analitycznej spektrometrii atomowej i cząsteczkowej. W tym celu, m.in. nawiązano współpracę z Wydziałem Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej (Grupa Mikrosystemów Grubowarstwowych);
- badanie procesów i reakcji plazmochemicznych zachodzących w fazie gazowej, ciekłej oraz na granicy faz ciecz-plazma podczas generowania mikroplazm;
- syntezą nanocząstek i materiałów specjalnych z udziałem zimnej plazmy atmosferycznej. W tym celu nawiązano dodatkową współpracę m.in. z Uniwersytetem we Florencji, Wydział Chemiczny, Włochy oraz z innymi ośrodkami;
- analiza układów plazmowych oraz ich możliwości zastosowania w ochronie środowiska, w procesach oczyszczania wód i powietrza z zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, oraz w agrotechnice;
- badanie oddziaływań zimnej plazmy atmosferycznej z układami biomedycznymi (t.j. plasma medicine). Zastosowanie zimnej plazmy atmosferycznej do sterylizacji różnego rodzaju próbek w tym także dezaktywacji fitopatogenów;
- rozwojem metod diagnostycznych plazmy (metody oparte na emisji, absorpcji i fluorescencji promieniowania). Zastosowania metod numerycznych do modelowania kinetyki reakcji plazmochemicznych.



**Mój obecny dorobek naukowy obejmuje:**

- **44 publikacje**, w tym: 35 artykuły w czasopismach znajdując się w bazie Journal Citation Reports (JCR) i 9 artykułów pozostałych;
- **9 rozdziałów** w książkach i monografiach;
- **28 wystąpień** w tym 17 na konferencjach międzynarodowych i 11 na konferencjach krajowych.

Informacja o obecnych osiągnięciach naukowych została zaprezentowana w poniższej tabeli (przygotowane na podstawie baz danych: Web of Science Core Collection, Journal Citation Reports i listy czasopism MNiSW) stan na 05.10.2015.

<b>Całkowita ilość publikacji</b>	<b>44</b>
<b>Publikacje zaindeksowane w bazie JCR</b>	<b>35</b>
<b>Pozostałe publikacje</b>	<b>9</b>
<b>Rozdziały w książkach i monografiach</b>	<b>9</b>
<b>Całkowita wartość współczynnika oddziaływania (IF)</b>	<b>92,472</b>
<b>Wartość 5-letniego współczynnika oddziaływania (IF<sub>5</sub>)</b>	<b>95,760</b>
<b>Liczba punktów MNiSW</b>	<b>1149</b>
<b>Średnia wartość współczynnika oddziaływania (Publikacje zindeksowane w JCR)</b>	<b>2,64</b>
<b>Średnia wartość 5-letniego współczynnika oddziaływania (Publikacje zindeksowane w JCR)</b>	<b>2,74</b>
<b>Średnia wartość punktów MNiSW (wszystkie publikacje)</b>	<b>26</b>

Zestawienie danych bibliometrycznych (ilość publikacji, liczba cytowań, indeks Hirscha) w różnych bazach naukowych, t.j. Web of Science Core Collection, Scopus, Google Scholar. (stan na 05.10.2015r.)

	<b>Web of Science</b>	<b>Scopus</b>	<b>Google Scholar</b>
<b>Indeks Hirscha (h-index)</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>Liczba Publikacji</b>	<b>34</b>	<b>34</b>	<b>42</b>
<b>Liczba cytowań</b>	<b>202</b>	<b>211</b>	<b>265</b>
<b>Średnia ilość cytowań</b>	<b>5,91</b>	<b>6,17</b>	<b>6,31</b>

## Literatura cytowana

- [H1] P. Jamróz, K. Gręda, P. Pohl, *Plasma Proces. Polym.*, 11(2014) 755-762.
- [H2] K. Greda, P. Jamroz, P. Pohl, *J. Anal. At. Spectrom.*, 28(2013) 1233-1241.
- [H3] P. Jamroz, W. Żyrnicki, P. Pohl, *Spectrochim. Acta, Part B*, 73(2012) 26-34.
- [H4] P. Jamróz, K. Gręda, P. Pohl, W. Żyrnicki, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 34(2014) 25-37.
- [H5] K. Greda, P. Jamroz, P. Pohl, *Talanta*, 108(2013) 74-82.
- [H6] P. Jamroz, P. Pohl, W. Żyrnicki, *J. Anal. At. Spectrom.*, 27(2012) 1032-1039.
- [H7] P. Jamróz, W. Żyrnicki, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 31(2011) 681-696.
- [H8] P. Jamroz, K. Greda, P. Pohl, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 41(2012) 105-121.
- [H9] P. Jamroz, P. Pohl, W. Żyrnicki, *J. Anal. At. Spectrom.*, 27(2012) 1772-1779.
- [H10] P. Pohl, P. Jamroz, *J. Anal. At. Spectrom.*, 26(2011) 1317-1337.
- [1] J. Franzke, K. Kunze, M. Miclea, K. Niemax, *J. Anal. At. Spectrom.*, 18 (2003) 802-807.
- [2] V. Karanassios, *Spectrochim. Acta, Part B*, 59 (2004) 909-928.
- [3] J. Franzke, M. Miclea, *Appl. Spectrosc.*, 60(2006) 80A-90A.
- [4] Q. He, Z. Zhu, S. Hua, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 49(2014) 249-269.
- [5] K. Jankowski, E. Reszke, *J. Anal. At. Spectrom.*, 28 (2013) 1196-1212
- [6] P. Jamróz, W. Żyrnicki, The spectroscopic study of a glow discharge generated between pin electrode and water in open air atmosphere, *Proceedings - ISPC 19*, Ed. A. von Keudell, J. Winter, M. Boke, V. Schultz-von der Gathen, P1.5.25 (str. 1-4), Ruhr-Universität Bochum, 2009 Germany.
- [7] K. Gręda, P. Jamróz, D. Jędryczko, P. Pohl, *Talanta*, 137(2015) 11-17.
- [8] K. Greda, P. Jamroz, P. Pohl, *J. Anal. At. Spectrom.*, 29(2014) 893-902
- [9] K. Greda, K. Kurcbach, K. Ochromowicz, T. Leśniewicz, P. Jamróz, P. Pohl, *J. Anal. At. Spectrom.*, 30(2015) 1743-1751.
- [10] K. Greda, P. Jamroz, A. Dzimitrowicz, P. Pohl, *J. Anal. At. Spectrom.*, 30(2015) 154-161.
- [11]. K. Greda, P. Jamroz, P. Pohl, *Przemysł Chemiczny*, 12(2012) 2389-2397.
- [12] K. Greda, P. Jamroz, P. Pohl, *J. Anal. At. Spectrom.*, 28(2013) 134-141.
- [13] W. C. Davis, R. K. Marcus, *J. Anal. At. Spectrom.*, 16(2001) 931-937.
- [14] M. R. Webb, F. J. Andrade, G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, 79(2007) 7899-7905.
- [15] Ch. G. Decker, M. R. Webb, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, doi:10.1039/c5ja00243e
- [16] C. D. Quarles, B. T. Manard, C. Q. Burdette, R. K. Marcus, *Microchem. J.*, 105(2012) 48-55.
- [17] T.A. Doroski, A.M. King, M.P. Fritz, M.R. Webb, *J. Anal. At. Spectrom.*, 28(2013) 1090-1095.
- [18] T.A. Doroski, M.R. Webb, *Spectrochim. Acta, Part B*, 88(2013) 40-45.
- [19] T. Cserfalvi, P. Mezei, *J. Anal. At. Spectrom.*, 18(2003) 596-602.
- [20] K. Gyorgy, L. Bencs, P. Mezei, T. Cserfalvi, *Spectrochim. Acta, Part B*, 77(2012) 52-57.
- [21] T. Cserfalvi, P. Mezei, *J. Anal. At. Spectrom.*, 20(2005) 939-944.
- [22] Y.S. Park, S.H. Ku, S.H. Hong, H.J. Kim, E.H. Piepmeier, *Spectrochim Acta, Part B*, 53(1998) 1167-1179.
- [23] R. Shekhar, D. Karunasagar, M. Ranjit, J. Arunachalam, *Anal. Chem.*, 81(2009) 8157-8166.
- [24] R. Shekhar, *Talanta*, 93(2012) 32-36.
- [25] R. Huang, Z. Zhu, H. Zheng, Z. Liu, S. Zhang, S. Hu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 26(2011) 1178-1182.
- [26] Z. Zhang, Z. Wang, Q. Li, H. Zou, Y. Shi, *Talanta*, 119(2014) 613-619.

- [27] Z. Wang, R. Gai, L. Zhou, Z. Zhang, J. Anal. At. Spectrom., 29(2014) 2042–2049.
- [28] J. Ma, Z. Wang, Q. Li, R. Gai, X. Li, J. Anal. At. Spectrom., 29 (2014) 2315–2322.
- [29] A. Dzimitrowicz, P. Jamróz, K. Gręda, P. Nowak, M. Nyk, P. Pohl, J. Nanopart. Res., 17(2015) 185.
- [30] J. Patel, L. Němcová, P. Maguire, W.G. Graham, D. Mariotti, Nanotechnology 24(2013) 245604.
- [31] Y. Yang, Y.I. Cho, A. Friedman, Plasma discharge in liquid. Water treatment and applications, CRC Press Boca Raton, 2012.
- [32] J. Guo, K. Huang, J. Wang, Food Control, 50(2015) 482-490.
- [33] A. Dzimitrowicz, T. Leśniewicz, K. Gręda, P. Jamróz, M. Nyk, P. Pohl, RSC Adv., 5(2015) 90534 - 90541.
- [34] A. Dzimitrowicz, P. Jamróz, J. Galantowicz, P. Nowak, Inżynieria Materiałowa, 203(2015) 9-14.
- [35] A. Dzimitrowicz, P. Jamróz, P. Pohl, Oczyszczanie wód z barwników organicznych za pomocą wyładowań jarzeniowych pod ciśnieniem atmosferycznym, generowanych w kontakcie z cieczą, jako nowoczesna technologia stosowana w inżynierii środowiska, Inżynieria Środowiska - Młodym Okiem, Tom 11, str. 199-223, Wyd. Politechniki Białostockiej, Białystok 2015.
- [36] P. Jamróz, K. Gręda, P. Pohl, W. Żyrnicki, The application of dc atmospheric pressure glow discharges generated in contact with flowing liquid cathode in the discharge treatment water processes, HAKONE XIII, str. 160-165, Lublin University of Technology, Lublin 2012.
- [37] A. Dzimitrowicz, P. Jamróz, P. Nowak, Postępy Mikrobiologii, 54(2015) 195-200.
- [38] B. Kułakowska-Pawlak, P. Jamróz, Plasma Chem. Plasma Process., 30(2010) 641-661.
- [39] P. Jamróz, W. Żyrnicki, Vacuum, 84(2010) 940-946.
- [40] P. Jamroz, W. Zyrnicki, Vacuum, 82(2008) 651-656.
- [41] P. Jamroz, W. Zyrnicki, Surf. Coat. Technol., 201(2006) 1444-1453.
- [42] P. Jamroz, W. Zyrnicki, Diam. Rel. Mater., 14(2005) 1498-1507.
- [43] P. Pohl, H. Stecka, P. Jamroz, Food Chem., 130(2012) 441-446.
- [44] P. Pohl, H. Stecka, P. Jamroz, Arch. Environ. Con. Tox., 66(2014) 287-294.
- [45] P. Pohl, H. Stecka, K. Greda, P. Jamroz, Food Chem., 134(2012) 392-396.
- [46] P. Pohl, H. Stecka, K. Greda, P. Jamroz, J. Braz. Chem. Soc., 23(2012) 1098-1103.
- [47] P. Pohl, H. Stecka, P. Jamroz, J. Braz. Chem. Soc., 23(2012) 710-717.
- [48] P. Pohl, H. Stecka, P. Jamroz, Anal. Methods, 4(2012) 125-131.
- [49] P. Pohl, I. Sergiel, H. Stecka, P. Jamroz, Food Anal. Methods, 5(2012) 737-751.
- [50] P. Jamróz, A. Dzimitrowicz, K. Greda, P. Pohl, Production of reactive oxygen and nitrogen species during driven dc atmospheric pressure glow discharge generated in contact with liquid, ISPC-22, P-I-3-30 (str. 1-4), Dutch Institute for Fundamental Energy Research, Universiteit Antwerpen, 2015, Belgia.

5.10.2015 Piotr Jamróz