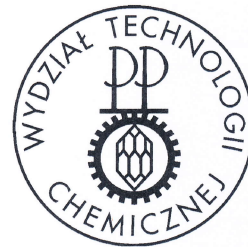




Dr hab. inż. Mariusz Ślachciński
POLITECHNIKA POZNAŃSKA
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej
ul. Berdychowo 4 60-965 POZNAŃ
tel. 61 6652314 fax 61 6652571
E-mail: mariusz.slachcinski@put.poznan.pl



Poznań, 6 sierpnia 2015 r.

RECENZJA

pracy doktorskiej

mgr. inż. Krzysztofa Grędy

pt.

„Charakterystyka analityczna i spektroskopowa wyładowań jarzeniowych generowanych pod ciśnieniem atmosferycznym jako nowych źródeł wzbudzenia w optycznej spektrometrii emisyjnej”

zrealizowanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej

pod kierunkiem dr. hab. inż. Pawła Pohla, prof. PWr

Rozwój instrumentalnych metod chemicznej analizy śladowej stwarza możliwość oznaczania w jednym cyklu analitycznym coraz większej liczby pierwiastków w złożonych matrycach występujących na poziomie śladów i ultraśladów oraz obniżenia granic wykrywalności tych pierwiastków. Doskonale do tego celu nadają się techniki optycznej spektrometrii emisyjnej (OES; ang. *Optical Emission Spectrometry*) ze wzbudzeniem w źródłach plazmowych. Najczęściej stosowanym obecnie źródłem wzbudzenia jest plazma sprzężona indukcyjnie (ICP; ang. *Inductively Coupled Plasma*). Rośnie także popularność plazmy indukowanej mikrofalowo (MIP; ang. *Microwave Induced Plasma*), pozwalającej osiągnąć dobre warunki wzbudzenia, przy niższych kosztach. Istnieje również tendencja do miniaturyzowania już istniejących źródeł wzbudzenia i tworzenie nowych, do których można zaliczyć wyładowanie jarzeniowe pod ciśnieniem atmosferycznym generowane w kontakcie z ciekłą katodą (APGD, ang. *Atmospheric Pressure Glow Discharge*).

W przedstawionej pracy mgr inż. Krzysztof Gręda podjął się niełatwego zadania, jakim jest scharakteryzowanie i modyfikacja miniaturowych rozmiarów źródła wzbudzenia APGD. Recenzowana praca posiada 151 stron maszynopisu, wraz z tabelami (27), rycinami (43) i spisem literatury. Na opracowanie literaturowe przeznaczono 33 strony. Koncepcja pracy ma następujący układ: 1) Wstęp

literaturowy; 2) Część doświadczalna zawierająca cel pracy, omówienie wyników, podsumowanie oraz spis cytowanej literatury; 3) Uzupełnienie, w którym umieszczono listę stosowanych skrótów oraz wykaz dorobku naukowego Autora rozprawy. Praca jest zredagowana niezwykle starannie, napisana poprawnym językiem i przystępnie. Przedstawia stan zagadnienia na podstawie krajowych i zagranicznych publikacji, obejmuje duży zakres badań eksperymentalnych.

Autor w części przeglądowej w kompetentny, wyczerpujący i interesujący sposób dokonał przeglądu literatury. Tę część pracy Autor podzielił na kilka podrozdziałów omawiając charakterystykę wyładowania jarzeniowego pod ciśnieniem atmosferycznym generowanego w kontakcie z ciekłą katodą, wpływ parametrów pracy układu wyładowczego (pH ciekłej katody, dodatek małocząsteczkowych związków organicznych, natężenie prądu, prędkość przepływu ciekłej katody, skład gazu wyładowczego, odległość między elektrodami) na morfologię widma. Opisał także efekty matrycowe: zależność intensywności sygnałów analitycznych od formy specyficjnej rtęci oraz czułość krzywych wzorcowych od formy pierwiastka w roztworze. Następnie wskazał możliwość zastosowania tej techniki w optycznej spektrometrii emisyjnej do oznaczania pierwiastków w różnego rodzaju próbkach.

W rozdziale pierwszym „Wyładowanie APGD jako mikroplazmowe źródło wzbudzenia” i podrozdziale części doświadczalnej nazwanym „Cel pracy”, Autor jasno sformułował zakres pracy i jej główny cel, którym była poprawa charakterystyki analitycznej zminiaturyzowanego źródła wzbudzenia w optycznej spektrometrii emisyjnej. Doktorant szczególnie uwagę zwrócił na konieczność obniżenia granic wykrywalności pierwiastków, proponując połączenie źródła APGD z techniką chemicznego generowania par. Autor wskazał także przydatność szeregu metod analitycznych do oznaczania śladowych ilości pierwiastków w różnego rodzaju próbek środowiskowych (lecznicze wody mineralne, gleby i mchy) oraz próbek żywności (miody). Szkoda, że cel pracy nie został umieszczony po spisie treści i że stanowi jednocześnie jej streszczenie, w którym Doktorant opisuje co już w pracy wykonał.

Zabrakło mi, w tym miejscu, porównania podstawowych parametrów analitycznych (granice wykrywalności i oznaczalności, precyzja itd.) zaproponowanej techniki z technikami stosowanymi powszechnie w laboratoriach analitycznych, czyli głównie ICP-OES, ale także z MIP-OES. Umożliwiłoby to czytelnikowi szybką ocenę możliwości analitycznych zaproponowanego źródła wzbudzenia.

Analizę danych literaturowych oceniam bardzo wysoko. Autor cytuje właściwe dane bibliograficzne, obejmujące aktualne i podstawowe pozycje z związane z omawianą tematyką.

Metodyka badań przedstawiona przez Autora nie budzi moich zastrzeżeń, rezultaty przedstawione są jasno, omówione są szczegółowo ze znanstwem omawianych zagadnień.

W pierwszej części badań Autor skupił się na określeniu wpływu dodatku pięciu niejonowych surfaktantów na morfologię widma emisyjnego APGD, jego parametry spektroskopowe i możliwości analityczne metody APGD-OES. Zauważono wzrost intensywności sygnałów analitycznych wybranych metali spowodowany dodatkiem niejonowego surfaktantu Triton x-405, co umożliwiło oznaczenie Ca,

Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na i Zn w próbkach wód oraz ekstraktów gleb i igieł świerkowych. Uzyskane wyniki były zgodne z wynikami uzyskanymi za pomocą technik płomieniowej emisyjnej spektrometrii atomowej (FAES, ang. *Flame Atomic Emission Spectrometry*) i absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją płomieniową (FAAS, ang. *Flame Atomic Absorption Spectrometry*).

W kolejnym etapie badań było przystosowanie systemu APGD-OES (zastąpienie anody molibdenowej prętem wolframowym oraz zmian sposobu zbierania roztworu ściekowego) do oznaczania wybranych pierwiastków w zakwaszonych (0,1 mol/L HCl) roztworach wodnych próbek miodów. Autor określił wpływ stężenia matrycy (cukrów oraz dużych ilości sodu oraz potasu) na intensywność linii emisyjnych wybranych metali. Zaproponowana procedura jest prosta, szybka i umożliwia uniknięcie stosowania całkowitej mineralizacji próbek, będącej często źródłem błędów (ryzyko zanieczyszczenia próbki lub straty analitów).

Autor zbadał również wpływ gazu szlachetnego (Ar, He), wprowadzanego przez stalową igłę, na morfologię widma emisyjnego i charakterystykę analityczną metody APGD-OES. Wykazano, że zastosowanie strugi He będzie znacznie bardziej korzystne w analizie spektrochemicznej niż widma APGD generowanego w strudze Ar obciążonego znacznymi interferencjami spektralnymi. Metoda została zastosowana do oznaczania Ca, K, Mg i Na w próbkach wody pitnej, zaś stężenia Cd, Cu, Fe, Mn i Zn były niższe od granicy wykrywalności. Uzyskane wyniki były zgodne z wynikami uzyskanymi za pomocą technik FAES i FAAS. Zaś granice wykrywalności uzyskane za pomocą tej metody były niższe niż w przypadku tradycyjnej metody APGD-OES, gdzie wyładowanie było generowane bez gazu szlachetnego, ale za to wyższe w porównaniu z metodą, w której dodawano Triton x-405 do roztworu ciekłej katody.

W oznaczeniach pierwiastków występujących w próbkach (często o skomplikowanej matrycy) na poziomie śladowym, istotnym problemem jest występowanie interferencji zakłócających sygnał analityczny. Konsekwencją wpływu matrycy jest często pogorszenie precyzji i dokładności otrzymywanych wyników. W związku z tym poszukuje się metod pozwalających na wydzielenie oznaczanych pierwiastków i zmniejszenie wpływu matrycy oraz oznaczanie niewielkich zawartości/stężeń. Metodą pozwalającą znacznie ograniczyć wyżej wymienione trudności jest przeprowadzenie oznaczanych pierwiastków w stan gazowy (wodorki, pary, lotne indywiduala). Technika chemicznego generowania par (CVG - ang. *Chemical Vapor Generation*) jest z powodzeniem stosowana w połączeniu z absorpcyjną spektrometrią atomową w dwóch odmianach: generowania „zimnych par” (CV-AAS; ang. *Cold Vapor Generation Atomic Absorption Spectrometry*) do oznaczania Hg i Cd oraz generowania wodorków (HG-AAS; ang. *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*), a także optyczną spektrometrią emisyjną (OES; ang. *Optical Emission Spectrometry*), fluorescencyjną spektrometrią atomową (AFS; ang. *Atomic Fluorescence Spectrometry*) i spektrometrią mas (MS; ang. *Mass Spectrometry*). Przeprowadzone wcześniej badania polegające na generowaniu wyładowania APGD

w strudze gazu szlachetnego umożliwiły Doktorantowi sprzęgnięcie tej techniki z generatorem (komora reakcyjno-separacyjna) par rtęci.

Moje wątpliwości budzi sposób przygotowania próbki włosów (certyfikowany materiał odniesienia NCS ZC 81002) opisany na str. 81, który mógł być przyczyną znacznych strat analitu. Zastosowano bowiem układ otwarty w którym ogrzewano próbkę przez kilka godzin (w temperaturze wrzenia) w roztworze stężonego kwasu azotowego V, a następnie dodawano roztworu H_2O_2 , by następnie odparować całość prawie do sucha i w końcu rozpuścić 16 % roztworze HCl. W moim przekonaniu bardziej odpowiedni i efektywny byłby system zamknięty ze skoncentrowaną energią mikrofalową.

Autor bardzo skrupulatnie przeprowadził i opisał optymalizację parametrów (natężenie prądu, prędkość przepływu ciekłej katody, stężenie i prędkość przepływu kwasu chlorowodorowego i tetrahydroboranu III sodu), mających wpływ na efektywność generowania par i intensywność linii emisyjnej Hg I 253,7 nm. Uzyskano poprawę czułości o ok. 3 rzędy wielkości w porównaniu z klasyczną metodą APGD-OES, która jednak nie była spowodowana jedynie zwiększeniem wydajności transportu analitu do plazmy, ale była wynikiem korzystniejszych warunków wzbudzenia w przyanodowym obszarze wyładowania. Autor wskazuje na str. 93, że dalsze obniżenie granicy wykrywalności mogłoby zostać osiągnięte poprzez zastosowanie roztworu chlorku cyny II, ale z niezrozumiałych dla mnie względów nie podejmuje dalszych badań.

W kolejnym etapie Doktorant podjął się udanej próby zminiaturyzowania i modyfikacji wcześniej stosowanego układu wyładowczego w celu ograniczenia zużycia gazu osłonowego i poprawy jego efektywności, a parametry pracy zostały zoptymalizowane przy użyciu metod chemometrycznych, tzw. planowania eksperymentów (DOE, ang. *Design of Experiments*). Dodatkowo opracowano metodę ilościowej ekstrakcji rtęci z próbek mchów zebranych z terenu Wrocławia w celu jej oznaczenia metodą CV-APGD-OES. Z powodzeniem oznaczono rtęć w 31 próbkach, po dokładnym zaplanowaniu badań, pochodzących z różnych obszarów miasta, a sama metoda okazała się nie tylko skuteczna, ale i tańsza w porównaniu z metodami wielkogabarytowymi. Następnie, po zoptymalizowaniu istotnych parametrów i niewielkich modyfikacjach, sprzęgnięto technikę generowania wodorków (HG, ang. *Hydride Generation*) ze źródłem APGD. Oznaczono całkowitą zawartość arsenu, antymonu i selenu w próbkach wód leczniczych pochodzących z pijalni wód w Kudowie Zdroju.

Uważam, że z korzyścią dla tej części pracy byłoby jej uzupełnienie o weryfikację uzyskanych wyników arsenu, antymonu i selenu w wodach leczniczych za pomocą certyfikowanych materiałów odniesienia (np. NIST-1643e Simulated fresh water; NWTMDA-54.4 Fortified water) i/lub za pomocą innej techniki analitycznej, a zawartości rtęci w mchach np. stosując materiał BCR-482 (Lichen). Nie jest dla mnie jasne, czy układ wyładowczy nr 5 (str. 95) zastosowany do generowania i oznaczania arsenu, antymonu i selenu mógłby również zostać zastosowany do oznaczania rtęci. Nie rozumiem dlaczego nie oznaczano wszystkich wymienionych wyżej pierwiastków w jednym cyklu pomiarowym.

Autor po każdym etapie badań dokładnie omawia uzyskane wyniki, konfrontując je z danymi literaturowymi. Jest przy tym nie tylko skrupulatny, ale i krytyczny, dzięki czemu dalsze eksperymenty pozbawione były niedoskonałości wcześniejszych rozwiązań. Część doświadczalna była prowadzona w bardzo logiczny i systematyczny sposób, a zastosowane urządzenia i procedury analityczne zawierają nowatorskie rozwiązania mogące odgrywać w przyszłości istotną rolę w analitycznej spektrometrii emisyjnej.

W następnej części pracy Doktorant podsumowuje uzyskane wyniki i wskazuje na znacznie szersze, niż te opisane w pracy, możliwości zastosowań wyładowania jarzeniowego pod ciśnieniem atmosferycznym generowanego w kontakcie z ciekłą katodą.

Do obowiązków recenzenta należy również odnalezienie w pracy niedokładności, błędnych sformułowań czy błędów literowych. Jak wspomniałem już wcześniej, praca została zredagowana bardzo starannie i poza nielicznymi drobnymi błędami nie zauważyłem większych uchybień.

Warto zauważyć także, że znaczna część przedstawionych w dysertacji wyników została opublikowana. Dorobek publikacyjny jest znaczący- jest to współautorstwo 15 publikacji w periodykach zarówno zagranicznych jak i polskich. W trzech pracach (opublikowanych w czasopismach *Talanta*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* oraz *Przemysł Chemiczny*) Pan Krzysztof Gręda był głównym autorem. Ten dorobek uzupełniają współautorstwo w pracy opublikowanej w materiałach konferencyjnych oraz dwóch rozdziałów w monografii. To świadczy o tym, że prezentowane wyniki zostały pozytywnie zweryfikowane przez recenzentów wydawnictw naukowych, a sam Doktorant jest kompetentnym i aktywnym, młodym pracownikiem nauki.

Podsumowując uważam, że rozprawa pt.: „Charakterystyka analityczna i spektroskopowa wyładowań jarzeniowych generowanych pod ciśnieniem atmosferycznym jako nowych źródeł wzbudzenia w optycznej spektrometrii emisyjnej” przedstawiona przez mgr. inż. Krzysztofa Gręde spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie o Stopniach i Tytule Naukowym z dnia 14.03.2003 r. (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 2003 r., ze zm. w Dz. U. z 2005 r. nr 164, poz.1365). Stanowi bowiem oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego oraz wykazuje niezbędną ogólną wiedzę teoretyczną Autora i umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. W związku z powyższym stwierdzam, że zasługuje On w pełni na dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie doceniając dokonania Doktoranta, uzyskane wyniki i fakt, iż zostały one już w znacznej części opublikowane, chciałbym wystąpić z wnioskiem o wyróżnienie recenzowanej pracy.

Poznań, 6 sierpnia 2015 roku

Ślodziński