



Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny

Warszawa, 28.11.2023

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Jankowski
Katedra Chemii Analitycznej

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Moniki Górskiej**
pt.: „Nowe zastosowania zimnych plazm atmosferycznych generowanych w kontakcie z cieczą do poprawy charakterystyki analitycznej metody optycznej spektrometrii emisyjnej”

w związku z postępowaniem w sprawie nadania mgr inż. Monice Górskiej stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne

Rozprawa doktorska mgr inż. Moniki Górskiej zatytułowana „Nowe zastosowania zimnych plazm atmosferycznych generowanych w kontakcie z cieczą do poprawy charakterystyki analitycznej metody optycznej spektrometrii emisyjnej” została wykonana w Katedrze Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej.

Promotorem pracy jest prof. dr hab. inż. Paweł Pohl.

Techniki spektrometryczne wykorzystujące plazmowe źródła wzbudzenia/ionizacji analitów należą do najbardziej popularnych technik stosowanych w analizie rutynowej składu pierwiastkowego próbek. Optyczna spektrometria emisyjna, a także w znacznym stopniu spektrometria mas, z plazmą indukcyjnie sprzężoną osiągnęły status technik dojrzałych i powszechnie dostępnych, pomimo znacznych kosztów aparaturowych i eksploatacyjnych. W ostatnich latach zainteresowania spektrochemików zwróciły się w kierunku poszukiwania miniaturowych źródeł plazmy, w ślad za komercjalizacją miniaturowych spektrometrów optycznych i spektrometrów mas. Motywacją do

badan, związana z poprawą dostępności technik spektrometrycznych i obniżeniem kosztów analiz, jest oczywista.

Aktualnie rozwijane badania nad otrzymywaniem i zastosowaniem miniaturowych wyładowań elektrycznych dotyczą w szczególności wyładowania koronowego, barierowego i jarzeniowego, znanych już wcześniej w spektrochemii, ale obecnie otrzymywanych w nowych warunkach eksperymentalnych w miniaturowych układach wyładowczych. Do wyżej wymienionych należy zaliczyć wyładowanie jarzeniowe otrzymywane w bezpośrednim kontakcie z cieczą. Technika jest intensywnie rozwijana w kilku ośrodkach badawczych na świecie, w tym w zespole prof. Pohla na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej.

Badania przeprowadzone przez mgr inż. Monikę Górską wpisują się w ten obszar badawczy związany z rozwojem nowych miniaturowych źródeł wzbudzenia w optycznej spektrometrii emisyjnej w zakresie wyładowania jarzeniowego generowanego w kontakcie z ciekłą anodą (FLA APGD) oraz wyładowania jarzeniowego generowanego w kontakcie z ciekłą katodą (FLC APGD).

Ocena formalna pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w formie spójnego tematycznie zbioru publikacji zawiera dodatkowo streszczenia w języku polskim i angielskim, listę stosowanych akronimów i symboli oraz wprowadzenie prezentujące aktualny stan wiedzy w obszarze tematyki rozprawy i krótki opis poszczególnych publikacji wchodzących w skład wspomnianego zbioru. Jest to cenne wzbogacenie samego zbioru publikacji, umożliwia bowiem Doktorantce zaprezentowanie swojej wiedzy w danej dziedzinie w znacznie szerszym kontekście, zamiast ograniczenia się jedynie do przedstawienia do ponownej oceny uprzednio zrecenzowanych prac. Rozprawa jest oparta na bibliografii liczącej 129 pozycji, z których ponad dwie trzecie zostało opublikowanych w okresie ostatnich dziesięciu lat, co świadczy o aktualności tematyki.

W skład zbioru publikacji wchodzi sześć artykułów, które ukazały się w recenzowanych czasopismach notowanych w bazie JCR. Po dwie prace zostały opublikowane w czasopismach Talanta i Journal of Analytical Atomic Spectrometry, zaś po jednej w czasopismach Microchemical Journal i Analytical Methods. Czasopisma, w których ukazały

się prace współautorstwa Doktorantki, są zaliczane do dobrych bądź renomowanych periodyków naukowych z obszaru chemii analitycznej i spektroskopii, co potwierdzają ich wysokie wartości współczynników oddziaływania (IF od 3,532 do 6,556).

Godne odnotowania jest, że Doktorantka we wszystkich pracach jest pierwszym autorem i autorem korespondencyjnym, a jej znaczący udział we wszystkich publikacjach został potwierdzony w załączonych oświadczeniach współautorów.

Ocena merytoryczna

W pierwszej części rozprawy mgr inż. Monika Górka omawia szczegóły konstrukcyjne i zasadę działania znanych układów wyładowania jarzeniowego generowanego w kontakcie z ciekłą anodą (FLA APGD) lub katodą (FLC APGD), wyjaśniając znaczenie kluczowych elementów aparatury dla jakości otrzymywanego wyładowania. Z kolei przechodzi do omówienia mechanizmów transportu analitów do plazmy, uwzględniając różne modele teoretyczne opisane w literaturze przedmiotu. Rozdział uzupełniają informacje i dane eksperymentalne, objaśniające morfologię widm emisyjnych uzyskiwanych w układach z ciekłą anodą, bądź katodą, oraz przedstawiające charakterystykę analityczną badanych technik spektroskopowych z uwzględnieniem granic wykrywalności oznaczanych pierwiastków, wyjaśnieniem natury występujących efektów matrycowych i omówieniem zastosowań techniki w analizie pierwiastkowej próbek o różnym pochodzeniu.

Druga część komentarza do cyklu publikacji koncentruje się na wskazaniu celów badawczych oraz krótkim omówieniu istotnych elementów programu badań realizowanych w ramach poszczególnych publikacji, a także głównych osiągnięć. Tę część pracy Doktorantka umiejętnie podzieliła na kilka podrozdziałów, w taki sposób, aby podkreślić elementy nowości naukowej swoich prac. Jeśli miałbym wskazać niedociągnięcia w tej części pracy to zabrakło mi bardziej szczegółowego opisu układu optycznego zastosowanego w opisanych badaniach. W przypadku obserwacji miniaturowych wyładowań jego aranżacja i parametry mają zasadnicze znaczenie. Streszczenie rozprawy jest mało konkretne, szczególnie w odniesieniu do wyników badań. Niektóre fragmenty skłaniają do dyskusji:

Str.8: stwierdzenie „wiele laboratoriów nie jest w stanie pokryć kosztów zakupu i eksploatacji tychże urządzeń i zazwyczaj zleca wykonanie analiz zewnętrznym podmiotom” wydaje mi się nieco przesadzone,

str. 9: „Drugą z elektrod jest albo metalowy pręt [10, 15, 16, 19] albo strumień gazu” – jeśli strumień gazu ma pełnić rolę elektrody, to mam wątpliwość, jak w tym przypadku zdefiniować rozmiary wyładowania, tzn. wielkość odstępów między elektrodami - poproszę o dodatkowe argumenty przemawiające za zaproponowanym podziałem.

Str. 10: „W związku z powyższym, niewątpliwą zaletą układów wykorzystujących wyładowanie jarzeniowe generowane w kontakcie z analizowanymi roztworami jest samoistny transport analitów do plazmy. Pozwala to wyeliminować konieczność stosowania ww. rozpylaczy i komór mgielnych oraz zwiększa tym samym rejestrowane intensywności sygnałów analitów.” – w tym stwierdzeniu pominięto istotny etap transportu analitu przez granicę faz roztwór próbki – plazma.

Str.10: „hydratowane elektrony” – to pojęcie funkcjonuje w przestrzeni naukowej, ale moim zdaniem jest dyskusyjne, poproszę o argumenty przemawiające za poprawnością tego określenia,

Tabela 1.: dlaczego stosowano wartość mediany do porównania wartości granic wykrywalności pierwiastków?

Paragraf 5.6.: porównując efekty matrycowe w technikach ICP OES i APGD OES Autorka zwraca uwagę przede wszystkim na różnicę w temperaturach plazmy. Moim zdaniem wynikają one także z różnic w objętości plazm, a dokładniej ze stosunku objętości plazmy do wielkości wprowadzanej próbki.

Zasadniczą część rozprawy stanowi zbiór sześciu artykułów, zawierających obok głównego tekstu także obszernie materiały uzupełniające z informacjami o warunkach prowadzenia i wynikach eksperymentów. Każda z publikacji jest opisem wielowątkowych badań, w których testowane są zmodyfikowane i udoskonalone konstrukcje miniaturowych źródeł wyładowania jarzeniowego, planowane i przeprowadzane wielowymiarowe optymalizacje warunków pomiarowych, opracowywane właściwe metodyki przygotowania próbek i metodyki analizy ilościowej oraz sprawdzane możliwości aplikacyjne opracowanej techniki analitycznej.

W pierwszej pracy (oznaczonej w spisie jako D1, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2021, 36, 165-177) zbadano możliwości zastosowania źródła wyładowania jarzeniowego z ciekłą anodą lub ciekłą katodą do oznaczania śladowych ilości bizmutu techniką optycznej spektrometrii emisyjnej (OES). Ze względu na fakt, że w literaturze nie było żadnych informacji nt. oznaczania bizmutu w takich układach, należało przeprowadzić od podstaw optymalizację warunków pomiarowych, łącznie z chemiczną modyfikacją składu próbki/elektrolitu i oceną efektów matrycowych. Porównanie uzyskanych parametrów analitycznych technik z ciekłą anodą i katodą wykorzystano do ciekawej dyskusji nt. możliwych mechanizmów transportu bizmutu przez granicę faz ciecz-plazma.

W drugiej publikacji (oznaczonej w spisie jako D2, *Talanta* 2022, 237, 1-11) przedstawiono pionierskie badania nad oznaczaniem chlorków i bromków z użyciem opracowanych technik FLA APGD OES i FLC APGD OES. Pod wieloma względami zakres badań i stosowana aparatura były podobne jak w pracy D1, jednak do wyznaczenia parametrów pomiarowych zastosowano metodę optymalizacji wielowymiarowej. Należy stwierdzić, że nie opublikowano dotąd innych badań na temat oznaczania niemetali z użyciem wyładowania w kontakcie z cieczą, zaś samo oznaczanie halogenków technikami OES napotyka na wiele ograniczeń eksperymentalnych. Z tego względu omawiane wyniki należy traktować jako szczególne osiągnięcie.

Pozytywne wyniki badań nad oznaczaniem halogenków zachęciły Doktorantkę do dalszych poszukiwań i modyfikacji stosowanej aparatury. W kolejnej pracy (oznaczonej jako D3, *Microchemical Journal* 2022, 178, 1-9) połączono miniaturowy układ plazmowy z urządzeniem do generowania gazowego bromu, produktu utleniania bromków za pomocą wybranych utleniaczy. Zastosowane rozwiązanie pozwoliło na wielokrotne poprawienie wartości granic wykrywalności uzyskiwanych techniką OES za pomocą układu z ciekłą anodą, jak i z ciekłą katodą, a opracowana metoda okazała się być odporna na efekty matrycowe. Wykazano możliwość oznaczania bromków w wodzie rzecznej i wodociągowej. W czwartym artykule (oznaczonym jako D4, *Talanta* 2021, 222, 1-10) opisano metodę oznaczania rtęci oraz kilku pierwiastków tworzących lotne wodorki (As, Bi, Sb, Se). Zastosowano układ do generowania wodorków (lub par) połączony on-line z wyładowaniem jarzeniowym z ciekłą anodą. Koncepcja transportu analitów do plazmy była podobna jak w przypadku generowania gazowego bromu, jednak w tym przypadku należało rozwiązać

problem związany z wpływem nadmiarowego wodoru wprowadzanego do plazmy na stabilność wyładowania i warunki wzbudzenia. Wymagało to przeprowadzenia optymalizacji parametrów pracy układu do generowania wodorków, jak i układu z ciekłą anodą. Ponownie wykazano przydatność metody do analizy różnego rodzaju wód, tym razem przeprowadzając dodatkowo walidację oznaczenia rtęci z wykorzystaniem certyfikowanego materiału odniesienia.

W piątej publikacji (oznaczonej w spisie jako D5, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2021, 36, 1455-1465) przedstawiono opracowanie oryginalnej metodyki oznaczania sodu, potasu, wapnia i magnezu w sokach owocowych w użyciu optycznej spektrometrii emisyjnej po wzbudzeniu próbki w wyładowaniu jarzeniowym otrzymywanym w układzie z ciekłą katodą. Chociaż praca ma zasadniczo charakter aplikacyjny, nie jest także pozbawiona elementów badań podstawowych, zarówno w zakresie wpływu efektów matrycowych na jakość wyładowania, jak i walidacji metody analitycznej z wykorzystaniem metody referencyjnej i badania odzysku analitów.

W ostatnim, szóstym artykule (oznaczonym jako D6, *Analytical Methods* 2023, 15, 1775-1789) zakres użytkowy układu z ciekłą katodą rozszerzono o jego zastosowanie do oznaczania zawartości pięciu metali (Na, K, Ca, Mg i Zn) w napojach odżywczych. Pomyślnie rozwiązano problem efektów matrycowych, wynikających z obecności w badanych próbkach znacznych ilości składników organicznych. Wyznaczone granice wykrywalności skonfrontowano z otrzymanymi przez innych badaczy w podobnych układach z ciekłą katodą, uzyskując podobne lub lepsze parametry analityczne. Zaproponowano także sposób oceny wartości odżywczej badanych produktów w oparciu o uzyskane wyniki oznaczeń.

Zakres badań i konstrukcja poszczególnych publikacji jest starannie przemyślana. Autorka dokładnie omawia uzyskane wyniki, konfrontując je z danymi literaturowymi. Jest przy tym nie tylko skrupulatna, ale i krytyczna. Opis został przeprowadzony w bardzo logiczny i systematyczny sposób, a zastosowane urządzenia i procedury zawierają nowatorskie rozwiązania. Badania aplikacyjne poprzedziło staranne scharakteryzowanie stosowanych metod analitycznych. Dało to solidny fundament do wytłumaczenia natury zjawisk odpowiedzialnych za transport analitów do plazmy.

Praca jest starannie przygotowana pod względem językowym i edytorskim. Z obowiązku Recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na drobne niedociągnięcia:

- w pracy nadużywane są przymiotniki wysoki i niski: np. wysoka dokładność zamiast duża dokładność,
- str. 23: określenie „plazma wielkogabarytowa” jest niefortunne,
- str. 41: sformułowanie „ograniczony zakres liniowości sygnałów analitów” jest niefortunne, chodzi raczej o zakres liniowej zależności pomiędzy mierzonym sygnałem a stężeniem analitu,
- str. 41: określenie „bardziej optymalne” jest niefortunne,
- publikacja D1, tytuł sekcji “3.3. The effect of foreign anions”, powinno być ions,
- publikacja D2, Tab. 1 - czy podane dł. fal linii spektralnych są danymi eksperymentalnymi, czy tablicowymi? Jeśli to drugie, to jakie jest źródło literaturowe?

Tab. SI-3.: podano dł. fali 447.26 nm (Br), czy rzeczywiście ta linia była stosowana?

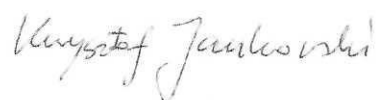
Podsumowanie

Efekty badań zaprezentowane w załączonych artykułach, będących podstawą rozprawy doktorskiej, wnoszą istotny wkład w rozwój nowoczesnych technik plazmowych w optycznej spektrometrii emisyjnej. Praca została opublikowana w dobrych czasopismach naukowych, co potwierdza jej nowatorski charakter. Przedstawione publikacje bez wątpienia stanowią spójny tematycznie zbiór artykułów. Należy stwierdzić, że Doktorantka osiągnęła cel prowadzonych badań, opracowując metodyki analityczne do oznaczania grupy pierwiastków w próbkach środowiskowych z zastosowaniem technik spektrometrycznych wykorzystujących wyładowanie w kontakcie z cieczą. Realizacja celów pracy wymagała od Doktorantki intuicji naukowej, dobrej znajomości stosowanej aparatury, umiejętności planowania badań, wyczucia eksperymentalnego oraz umiejętności interpretacji otrzymanych wyników. Moja ocena rozprawy jest jednoznacznie pozytywna. Praca stanowi wkład w rozwój chemii analitycznej w zakresie analizy śladowej i spektrometrii.

Stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Moniki Górskiej odpowiada wymogom określonym w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018

roku, Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej o jej przyjęcie i dopuszczenie mgr inż. Moniki Górskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, doceniając dokonania Doktorantki w zakresie rozwijania i zastosowania miniaturowego wyładowania jarzeniowego w kontakcie z cieczą jako źródła wzbudzenia, oraz fakt, że uzyskane wyniki zostały opublikowane w renomowanych czasopismach **wniosuję o wyróżnienie recenzowanej rozprawy**. W rozprawie przedstawiono ciekawe badania podstawowe, obejmujące szereg zagadnień (w tym wyjaśnienie mechanizmów transportu analitów przez granicę faz ciecz-plazma), obszernie i bogato udokumentowane i zilustrowane. Trzeba także wspomnieć o wielokierunkowym wykorzystaniu przez Doktorantkę techniki FLA/C APGD OES do oznaczania dużej, zróżnicowanej pod względem chemicznym grupy pierwiastków, co pokazało duży potencjał aplikacyjny tej techniki. Zakres badań opisanych przez Doktorantkę jest obszerny i wszechstronny, a tematyka pod wieloma względami nowatorska, dlatego uważam za w pełni uzasadnione stwierdzenie o wkładzie mgr inż. Moniki Górskiej w rozwój wymienionych technik analitycznych. Pozostałą działalność naukową mgr inż. Moniki Górskiej również oceniam wysoko. Jest współautorką sześciu innych publikacji o znaczącym współczynniku wpływu.



Prof. dr hab. inż. Krzysztof Jankowski