



dr hab. inż. Mariusz Ślachciński
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel.: tel. +48 61 665 2314, fax +48 61 665 2852
e-mail: Mariusz.Slachcinski@put.poznan.pl
www.fct.put.poznan.pl

RECENZJA
rozprawy doktorskiej

Pana Magistra Jędrzeja Procha

pt.

„Hyphenated systems based on detection by optical emission spectrometry in determination of metals and metalloids species”

“Układy łączone oparte na detekcji przy użyciu spektrometrii emisji optycznej w oznaczaniu form metali i metaloidów”

Przedłożona do oceny dysertacja została wykonana przez Pana Mgr. Jędrzeja Procha na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, pod kierunkiem Pana Prof. dr. hab. Przemysława Niedzielskiego.

Podstawą do wydania opinii jest pismo Pana Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu Prof. dr. hab. Macieja Kubickiego (L. dz WCH/5/KZ/2022)

Praca Doktoranta wpisuje się w aktualny nurt rozwoju nowoczesnych technik konwersji analitów i wprowadzania próbek do źródeł wzbudzenia w optycznej spektrometrii emisyjnej, łączących rozpylanie roztworów wraz z możliwością zastosowania techniki chemicznego generowania par z jednoczesnym zastosowaniem innych technik analitycznych (np. wysokosprawnej chromatografii cieczowej – HPLC). Jest to zadanie niezwykle trudne. Wymaga ono nie tylko opracowania metodyki badań, ale również połączenia dwóch (lub

więcej) technik analitycznych, często o odmiennych parametrach pracy, co zwykle stanowi podstawowy problem analityczny.

Rozprawa ma formę spójnego tematycznie zbioru czterech artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach notowanych w bazach *Scopus* i *Journal Citation Report* (JCR). Dwie prace (oznaczone jako D1 i D3) zostały opublikowane w roku 2020 i 2021 w czasopiśmie *Talanta* (IF: 6,057, MEiN: 100 pkt.), kolejna (D2) w *Analitica Chimica Acta* (IF: 6,558, MEiN: 100 pkt.) w roku 2021 i ostatnia w kolejności (D4), również w roku 2021, w czasopiśmie *Foods* (IF: 4,350, MEiN: 100 pkt.).

Czasopisma, w których ukazały się prace współautorstwa Doktoranta są powszechnie zaliczane do renomowanych wydawnictw, co potwierdzają ich wysokie wartości współczynnika oddziaływania *Impact Factor* (IF). Należy podkreślić, że rola Pana Magistra we wszystkich pracach, wchodzących w zbiór, była wiodąca, co potwierdzają dołączonych do dysertacji oświadczenia.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim, spis treści, wykaz dorobku naukowego Doktoranta wraz ze spisem konferencji, w których brał czynny udział, a także opis przebiegu kariery naukowej. Zbiór publikacji został opatrzony blisko trzydziestostronicowym przewodnikiem po opublikowanych pracach, w którym Autor w sposób rzetelny, konsekwentny i wyczerpujący, w czytelnym i logicznym układzie przedstawił swoje osiągnięcia w odniesieniu do danych literaturowych.

W pierwszej części (wprowadzenie) opisał technikę chemicznego generowanie par (ang. *CVG- Chemical Vapor Generation*) wraz z krótkim rysem historycznym. Przedstawione zostały stasowane układy redukujące oraz mechanizm reakcji tworzenia lotnych form pierwiastków w środowisku tetrahydroboran sodu/roztwór kwaśny. Szczególną uwagę Pan Jędrzej Proch zwrócił na zastosowanie i możliwości analityczne wielokanałowego systemu wprowadzania próbek, jaką jest komora MSIS (ang. *Multi-mode Sample Introduction System*). Ten opatentowany układ umożliwia selektywne wydzielanie wielu pierwiastków z próbki analitycznej w postaci gazowej (chemiczne generowanie par) i efektywne ich wprowadzanie, wraz z aerozolem, do źródeł atomizacji/wzbudzenia/ionizacji. Dzięki temu możliwe jest przeprowadzenie jednoczesnego oznaczania pierwiastków tworzących formy lotne, jak i tych, które takich form nie tworzą.

Komora MSIS została z powodzeniem zastosowana w optycznej spektrometrii emisyjnej plazmy indukcyjnie sprzężonej (ICP OES) i indukowanej mikrofalowo (MIP OES), jak również spektrometrii mas (ICP-MS).

Na kolejnych stronach Pan Magister skupił się na wnikliwym omówieniu zbioru publikacji, będących podstawą dysertacji. W pierwszej pracy (oznaczonej jako D1) opisano zastosowanie systemu MSIS (pracującego w trybie generatora wodorków), jako łącznika wysokosprawnej chromatografii cieczowej z optyczną spektrometrią emisyjną plazmy sprzężonej indukcyjnie (HPLC/HG-ICP OES). Zaproponowana technika została zastosowana w analizie specjacyjnej arsenu. Rozdzielono i oznaczono trzy różne formy arsenu: na +3 i +5 stopniu utlenienia (As(III), As(V)) oraz dimetylarsynian (DMA). W trakcie badań dokonano wyboru analitycznej długości fali, zoptymalizowano parametry pracy plazmy indukcyjnie sprzężonej (przepływ gazu plazmowego - argon), procesu rozdziału chromatograficznego (stężenie i szybkość przepływu fazy ruchomej) oraz chemicznego generowania wodorków (stężenia i szybkości przepływu NaBH_4 oraz HCl).

Wyznaczono podstawowe parametry analityczne metody, takie jak granice wykrywalności i oznaczalności, zakres liniowości oraz precyzję pomiaru. Opracowaną metodę zastosowano do oznaczania form specjacyjnych arsenu w rzeczywistych próbkach środowiskowych (próbki gleb) i żywności (herbata).

W kolejnej pracy (D2) podjęta została również problematyka związana z analizą specjacyjną, polegającą na oddzieleniu jonów żelaza na +2 i +3 stopniu utlenienia z zastosowaniem dwóch technik sprzężonych: HPLC-MIP OES oraz HPLC-ICP OES. W tym przypadku również użyto komorę MSIS jako łącznika, ale pracującą w trybie rozpylania roztworów, a więc jako typową komorę mgielną. Do rozdziału jonów Fe(II) i Fe(III) użyto chromatograficznej kolumny kationowymiennej, której wylot (przepływ eluatu) został połączony bezpośrednio z rozpylaczem pneumatycznym o przepływie rozmytym (ang. *flow blurring*, komercyjnie dostępny jako *OneNeb*) umieszczonym w komorze mgielnej. Obie techniki posłużyły do oznaczania Fe(II) i Fe(III) w pięciu próbkach rzeczywistych (osad polodowcowy, ceramika, gleba i herbata). Poddano ocenie obie zaproponowane techniki. Detekcja MIP OES została rekomendowana do określenia całkowitej zawartości żelaza w próbkach o wyższych stężeniach (powyżej 10 g/kg), jednak przy niższych kosztach analizy (możliwość zastosowania azotu jako gazu plazmowego). Obie techniki detekcji określono jako uzupełniające względem siebie niż konkurencyjne.

W kolejnej pracy (D3) wykorzystano dwa sposoby wprowadzenia próbki do komory MSIS, umożliwiające wytworzenie aerozolu za pomocą rozpylacza oraz do kapilary, pozwalającej na wprowadzenie próbki do strefy generowania wodorków. Komora stanowiła w opisanym rozwiązaniu łącznik dla dwóch układów chromatograficznych i dwóch spektrometrów ICP OES oraz MIP OES. W jednym z zestawów HPLC zastosowano kolumnę

kationowymienną (m.in. do rozdziału Fe(II) i Fe(III)), natomiast w drugiej kolumnie anionowymienną, co pozwoliło na oznaczenie pierwiastków w formie gazowej (wodorki As(III), As(V), Ge(IV), Se(IV) i DMA). Zaproponowana technika łączona, w zoptymalizowanych uprzednio warunkach, umożliwiła oznaczenie kilkunastu pierwiastków wraz z analizą specjacyjną. Po wyznaczeniu podstawowych parametrów analitycznych techniki 2HPLC-MSIS-ICP OES, została ona zastosowana do oznaczenia wybranych pierwiastków i ich form specjacyjnych w pięciu próbkach rzeczywistych.

W czwartym artykule (D4) przedstawiono możliwość zastosowania opracowanej techniki HPLC-MSIS-ICP OES do oznaczania Fe(II) i Fe(III) oraz As(III), As(V) i DMA, i kilkunastu innych pierwiastków w pięćdziesięciu ośmiu próbkach herbat (*yerba mate*). Praca ta stanowi podsumowanie wcześniejszych badań. W mikrofalowym systemie zamkniętym przeprowadzono mineralizację próbek, a następnie oznaczono całkowitą zawartość szesnastu pierwiastków za pomocą techniki ICP OES. Natomiast po ekstrakcji próbek, stosując kwas ortofosforowy V, przeprowadzono analizę specjacyjną arsenu i żelaza oraz oznaczono piętnaście pozostałych pierwiastków (z wyjątkiem chromu, którego zawartość przekraczała stężenie uzyskane w próbce po mineralizacji). W konkluzjach stwierdzono, że większość pierwiastków zostało wbudowanych w strukturę roślinną badanego materiału podczas etapu wzrostu, np. w przypadku żelaza ta zawartość stanowiła ok. 92%.

Do obowiązków recenzenta należy również odnalezienie w pracy niedokładności, błędnych czy dyskusyjnych sformułowań oraz błędów literowych. Przewodnik po publikacjach został zredagowany bardzo starannie i poza nielicznymi drobnymi błędami (np. niekonsekwentny zapis w przewodniku i publikacjach skrótów technik ICP/MIP-OES, sugerujący, że mamy do czynienia z techniką łączoną, czy na stronie 12 niekompletna nazwa systemu: *Multi-mode Introduction System*), nie zauważyłem większych uchybień.

Mam jednak kilka uwag, pytań oraz wątpliwości, na które nie znalazłem odpowiedzi we wstępie do zbioru prac, ani w dołączonych publikacjach:

- nie przeprowadzono dyskusji dotyczącej wpływu zastosowanych procedur analitycznych w omawianych układach sprzężonych na wartość sygnału analitycznego ślepej próbki;
- nie omówiono również efektów pamięciowych;
- jaką metodę optymalizacji wybrano do ustalenia parametrów wpływających na efektywność rozdziału chromatograficznego, generowania aerozolu i wodorków oraz pracę plazmy?

Na przykład, czy w systemie, opisanym w pracy D2, był optymalizowany przepływ gazu (argon) wprowadzanego poprzez rozpylacz do generatora wodorków (gaz nośny)?

- czy zaproponowana technika łączona 2HPLC-MSIS-ICP OES, opisana w pracach D3 i D4, umożliwiła jednocześnie rozdzielenie i oznaczenie kilkunastu pierwiastków (tworzących wodorki i nie tworzących lotnych form), wraz z analizą specyficzną, w jednym cyklu pomiarowym?

- czy w procedurze przygotowania próbek opisanej w pracy oznaczonej jako D4 uzyskano całkowitą mineralizację materiału roślinnego? Nie podano także wartości stosowanej mocy mikrofal.

Powyższe uwagi w żadnym stopniu nie umniejszają wysokiego poziomu merytorycznego dysertacji, a jedynie mają stanowić przyczynek do dyskusji.

Podsumowując efekty badań zaprezentowane w załączonych artykułach, będących podstawą rozprawy doktorskiej, stanowią istotny wkład w rozwój nowoczesnych systemów wprowadzania próbek i technik łączonych w analitycznej spektrometrii emisyjnej. Artykuły te, zostały poddane wcześniej wnikliwej recenzji, o czym świadczy ranga czasopism, w których zostały opublikowane. Należy podkreślić, że Pana Magister we wszystkich pracach, będących podstawą dysertacji, był pierwszym autorem. Przedstawione publikacje bez wątpienia stanowią spójny zbiór artykułów, a Doktorant w pełni zrealizował wytyczony cel pracy.

Uważam, że rozprawa pt.: *“Układy łączone oparte na detekcji przy użyciu spektrometrii emisji optycznej w oznaczaniu form metali i metaloidów”* („*Hyphenated systems based on detection by optical emission spectrometry in determination of metals and metalloids species*”) przedstawiona przez Pana Mgr. Jędrzeja Procha spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie z 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. 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 w pełni na dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, doceniając wiedzę i dokonania Doktoranta w zakresie zastosowania i modyfikacji układów wprowadzania próbek oraz systemów łączący, a także fakt, że uzyskane wyniki zostały opublikowane w czasopismach o wysokiej renomie, chciałbym wystąpić z wnioskiem o wyróżnienie recenzowanej pracy. Dorobek Autora uzupełnia kolejnych osiemnaście publikacji naukowych, notowanych w bazach *Scopus* i *Journal Citation Report*, o wysokich wartościach współczynnika *IF* i punktów w wykazie czasopism naukowych Ministra Edukacji i Nauki. Sumaryczna wartość *IF* wszystkich prac, w których Pan Magister jest współautorem, wynosi 76,41 (2000 pkt. na podstawie wykazu czasopism naukowych

MEiN), były cytowane 91 razy, a indeks Hirscha wynosi 6, według danych zaczerpniętych z bazy *Scopus* (z 8.2.2022 r.)

Działalność naukową Pana Jędrzeja Procha uzupełniają: krótkoterminowy staż odbyty w Laboratorium Spektrochemii Atomowej w Uniwersytecie Masaryka w Brnie (5.10.2020-28.10.2020), aktywne uczestnictwo (prezentacje ustne i postery) w sześciu konferencjach krajowych i zagranicznych (w latach 2016-2021), jak również zaangażowanie w organizację Międzynarodowych warsztatów archeologicznych (w roku 2015 i 2017).

Poznań, 8 lutego 2022 roku

