

dr hab. Tomasz Ligor, prof. UMK
Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitiky,
Wydział Chemii,
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Edyty Budzyńskiej,
pt. „*Wpływ mechanizmów jonizacji analitów na efektywność ich detekcji
w trybie ujemnym spektrometrii ruchliwości jonów*”
wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Jarosława Putona, prof. WAT,
na Wydziale Nowych Technologii i Chemii, Instytutu Chemii
Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego w Warszawie

Rozprawa doktorska mgr inż. Edyty Budzyńskiej poświęcona jest badaniu mechanizmów jonizacji i ich wpływie na efektywność detekcji wybranych analitów w spektrometrii ruchliwości jonów (IMS). Integralnym elementem wykonanych doświadczeń były badania przekrojów czynnych metodą skrzyżowanych wiązek elektron – cząsteczka. Spektrometry IMS stosowane są przede wszystkim do szybkiej detekcji materiałów wybuchowych, bojowych środków trujących, narkotyków oraz substancji toksycznych. Badania podstawowe dotyczące kinetyki procesów jonizacji chemicznej są istotne do pełniejszego zrozumienia zjawisk zachodzących we wnętrzu spektrometru i mogą prowadzić do doskonalenia technologii IMS.

Licząca 129 stron praca doktorska posiada klasyczny układ dla tego typu opracowań. Składa się z 4 rozdziałów - **wstęp**; **część literaturowa**; **część doświadczalna**, w której jest zawarty podrozdział: cel i zakres pracy, metodyka badań, wyniki wraz z omówieniem; **podsumowanie i wnioski**. Praca zawiera również streszczenie w j. polskim i angielskim, wykaz literatury, tabel i rysunków oraz informacje o dorobku naukowym. W rozprawie przedstawiono 14 tabel oraz 53 rysunki. W skład pracy wchodzi także spis skrótów i akronimów. Rozprawa jest starannie przygotowana. Wstęp jest zwięzłym wprowadzeniem do tematyki badawczej. W części literaturowej przedstawiono wyczerpujący przegląd aktualnej literatury do tematyki przedmiotu. W tej części pracy, mgr inż. Edyta Budzyńska omawia m.in. transport jonów i elektronów w gazach, budowę i działanie spektrometrów IMS, detektory ECD, jonizację chemiczną oraz główne zastosowania techniki IMS w trybie

jonów ujemnych. Część teoretyczna została przygotowana na podstawie 157 prac naukowych.

Cele pracy przedstawiono w sposób zwięzły i dotyczą następujących zagadnień:

- Porównania efektywności jonizacji w trybie ujemnym IMS dla różnych gazów nośnych (powietrze, azot).
- Badania wpływu domieszek tlenu i pary wodnej w gazie nośnym na zjawiska jonizacji.
- Badania wychwytu elektronów w spektrometrach ruchliwości jonów (DT IMS, DMS) i w detektorze wychwytu elektronów (ECD). Istotnym celem z punktu widzenia analityki chemicznej było określenie czułości tych trzech układów detekcyjnych.
- Określenie kinetyki tworzenia produktów jonowych, a przede wszystkim wyznaczenie stałej szybkości wychwytu elektronów dla chlorku benzylu.

Część doświadczalna liczy 64 strony i zawiera informacje o materiałach, aparaturze pomiarowej, metodyce prowadzonych pomiarów, w tej części przedstawiono także uzyskane wyniki wraz z ich analizą. Mgr inż. Edyta Budzyńska skupiła się na procesach jonizacji w szczególności o charakterze dysocjacyjnym, w układzie DT IMS. Autorka zaplanowała eksperymenty i dokonywała identyfikacji produktów jonowych z zastosowaniem jonizacji chemicznej APCI LC/MS. Ta część badań wydaje się najciekawsza. Jednakże, według mojej oceny zabrakło eksperymentów MS/MS oraz dokładniejszej interpretacji widm MS, w celu ustalenia struktur jonów fragmentacyjnych dla heksafluorobenzenu i salicylanu metylu. Doktorantka dużo uwagi poświęciła wpływowi tlenu i pary wodnej na efektywność jonizacji. Ta część badań jest istotna ze względu na to, że w spektrometrach IMS można stosować powietrze i azot jako gaz nośny, co może mieć istotny wpływ na detekcję substancji. Również zmienna zawartość pary wodnej w gazach może wpływać na czułość i powtarzalność niektórych pomiarów. Doktorantka badała także kinetykę wychwytu elektronów metodą skrzyżowanych wiązek elektron – cząsteczka (SWARM), co pozwoliło na określenie przekroju czynnego na wychwyt elektronów. W rozdziale 3.4.4 przedstawiono interesujące porównania możliwości detekcyjnych spektrometrów ruchliwości jonów z komorą dryftu (DT IMS) i różnicowej spektrometrii (DMS) oraz detektora wychwytu elektronów (ECD). Doktorantka określiła również wpływ tlenu na efektywność wychwytu elektronów. Ze względów analitycznych ciekawym zagadnieniem było porównanie efektywności jonizacji w DT IMS, DMS i ECD oraz wyznaczenie czułości poszczególnych urządzeń, w oparciu o

substancje modelowe (tetrachlorometan, trichlorometan, chlorek benzylu i salicylan metylu). Najniższy poziom czułości uzyskano dla tetrachlorometanu we wszystkich badanych typach aparatów.

Uzyskane wyniki przedstawiono starannie i są poparte stosownymi wnioskami oraz szczegółowymi komentarzami. Recenzowana praca doktorska ma znaczenie w kontekście poznania i oceny mechanizmów jonizacji w trybie jonów ujemnych.

Mgr inż. Edyta Budzyńska jest współautorką 8 publikacji, które dotyczą zagadnień związanych z przedmiotem rozprawy doktorskiej. Najbardziej wartościowe prace zostały opublikowane w czasopiśmie Talanta (IF = 4,916) - 2 prace, oraz TrAC (IF = 8,428) i Molecules (IF = 3,267). Jedna praca znalazła się w czasopiśmie LCGC Europe, a pozostałe w czasopiśmie krajowym - Analityka oraz ABiD Aparatura Badawcza i Dydaktyczna. Sumaryczna wartość współczynnika IF wynosi ok. 21,5; co w wypadku osób ubiegających się o stopień naukowy doktora jest wynikiem bardzo dobrym. Niestety do dokumentacji nie został dołączony życiorys naukowy Doktorantki.

Reasumując, należy podkreślić, że Doktorantka przeprowadziła wiele czasochłonnych doświadczeń, mających na celu poznanie mechanizmów jonizacji, wykazała się umiejętnością planowania i wykonywania eksperymentów oraz interpretacji wyników. Biorąc pod uwagę tematykę rozprawy doktorskiej, interpretacja procesów jonizacji jest bardzo trudnym zagadnieniem. Przybliżoną interpretację można oprzeć na badaniach Wattsa, które były rozpatrywane i dyskutowane przez Doktorantkę. Szczegółowe wyjaśnienie procesów jonizacji jest czasochłonne, wymaga przeprowadzenia badań dla szerokich zakresów stężeń analitów i temperatur gazu. Wskazane jest użycie IMS sprzężonego ze spektrometrem mas (MS) w celu identyfikacji produktów jonizacji. Należy jednakże zwrócić uwagę, że mgr inż. Edyta Budzyńska porównała wyniki uzyskane za pomocą DT IMS z widmami MS otrzymanymi z zastosowaniem spektrometru mas wyposażonego w źródło do jonizacji chemicznej (APCI). Zakładając, że procesy jonizacji w APCI i IMS są zbliżone ale nie identyczne, można przyjąć że produkty jonizacji są również podobne. Założenia te pozwoliły na wyciągnięcie wniosków dotyczących składu produktów jonizacji w DT IMS.

Dokonując oceny rozprawy doktorskiej nasunęły mi się następujące uwagi oraz spostrzeżenia do rozważania i dyskusji:

- Str. 23. Czy określenie jony fragmentacyjne jest odpowiedniejszym sformułowaniem niż „fragmentaryczne produkty jonowe” używane w rozprawie? Dalej czytamy: „W zależności od użytego gazu nośnego mechanizmy jonizacji mogą się od siebie różnić,

a powstające w takich procesach produkty jonowe mogą być zjonizowanymi cząsteczkami analitu, bądź fragmentarycznymi produktami jonowymi powstałymi na skutek dysocjacji wiązań w cząsteczkach analitu". Podobnie Str. 71, „Druga grupa to substancje, których jonizacja przebiega z wytworzeniem jonu molekularnego lub/i fragmentarycznych produktów jonowych (innych niż jon halogenu)". Opis do Tab. 12 „lub/i fragmentarycznych produktów jonowych".

- Str. 36. „zlepki”, str. 43 „zlepki jonowe” czy klastery?
- Str. 44 - Rys. 11. Str. 65 - Rys. 22. Brak wyjaśnienia skrótów w legendzie pod rysunkami.
- Str. 51 - Rys. 12. „mieszacz” - czy mieszalnik?
- Rys. 13 - 17, Rys. 23. Z ilu powtórzeń wykonanych dla każdego punktu przygotowano te wykresy?
- Określenie „Zależności kalibracyjne...” jest dla mnie niefortunne. Powinno być raczej opisane jako np. zależność między stężeniem analitu a natężeniem sygnału (Rys. 27 - 34). Z ilu powtórzeń wykonanych dla każdego punktu przygotowano te wykresy? Jaka jest powtarzalność pomiarów? Brak wyjaśnienia, która krzywa dotyczy produktu jonowego i jego nazwy, a która RIN. Na kilku rysunkach linia trendu nie odzwierciedla położenia punktów pomiarowych (np. Rys. 27, tetrachlorometan, azot, temp. 60 °C).
- Podobne uwagi mam do Rys. 35, 36, 38 - 40, 44, 51, 52.
- Czy można mówić, nawet w wąskim zakresie, o liniowości sygnału w funkcji stężenia analitu w technice IMS?
- Str. 87, Tab. 12. Proszę wyjaśnić skrót pC/ppb.
- Str. 89, Rys. 43. Czy można przyporządkować struktury jonom pochodzącym od salicylanu metylu i heksafluorobenzenu?
- Proszę wyjaśnić określenie użyte w Tab. 13: „Nachylenie początkowe odcinka zależności kalibracyjnej $(\mu\text{l}/\text{ml})^{-1}$ ”. Niezrozumiałe jest również, że przy wyjaśnieniu pod tabelą występuje ta sama jednostka $\mu\text{l}/\text{ml}$ ale bez $^{-1}$.
- Str. 96 sformułowanie: „W przypadku azotu wraz ze zwiększającym się stężeniem wody w gazie nośnym obserwowany jest wzrost czułości dla chlorku benzylu (Rys. 47c i 47d). Można przypuszczać, że jest to związane z wprowadzeniem do strefy reakcyjnej pary wodnej wraz z rozpuszczonym w wodzie tlenem”. Tlen rozpuszcza się w wodzie (ciecz) natomiast miesza się z innym gazem, np. parą wodną.
- Proszę wyjaśnić zagadnienie rozdzielczości w IMS.
- Proszę o krótką dyskusję wad i zalet metod BEAM oraz SWARM.

Podsumowując chciałbym podkreślić, że praca doktorska p. mgr inż. Edyty Budzyńskiej zawiera elementy nowości naukowej. Doktorantka osiągnęła cele pod względem metodycznym. Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Edyty Budzyńskiej pt. *„Wpływ mechanizmów jonizacji analitów na efektywność ich detekcji w trybie ujemnym spektrometrii ruchliwości jonów”*, spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach i tytule naukowym oraz stopniach w zakresie sztuki”.

Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Naukowej Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego w Warszawie, o dopuszczenie p. mgr inż. Edyty Budzyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie ze względu na znaczące zaangażowanie Doktorantki w pracę badawczą, wysoką wartość uzyskanych wyników, które zostały opublikowane w prestiżowych czasopismach o wysokim IF, pragnę rekomendować niniejszą rozprawę doktorską do wyróżnienia.

