

Prof. dr hab. Witold Danikiewicz
Profesor emerytowany
Instytutu Chemii Organicznej PAN
w Warszawie

Warszawa, 12.06.2025 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Izabeli Pauliny Wolańskiej pt. „Wykorzystanie spektrometrów ruchliwości jonów do badania procesów jonizacji chemicznej”

Praca doktorska, której efektem jest recenzowana rozprawa, została wykonana na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej im. J. Dąbrowskiego. Promotorem pracy jest dr hab. inż. Jarosław Puton, prof. WAT, a promotorem pomocniczym dr inż. Edyta Budzyńska. Jako recenzent tej rozprawy zostałem powołany uchwałą Rady Dyscypliny Naukowej „Nauki Chemiczne” Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego nr 9/RDN_NCh/2025 z dnia 21 maja 2025 r.

Spektrometria ruchliwości jonów (IMS) jest stosunkowo młodą techniką analityczną o wielu zastosowaniach praktycznych. Jest ona szeroko wykorzystywana w różnego typu detektorach służących do wykrywania i wstępnej identyfikacji materiałów wybuchowych i pozostałości po ich eksplozji, bojowych środków trujących, narkotyków i wielu innych związków organicznych. Dzięki stosunkowo prostej i lekkiej konstrukcji detektory wykorzystujące IMS bardzo dobrze nadają się do badań w terenie, na przykład podczas analizy skażeń środowiska. Prowadzone obecnie prace w dziedzinie IMS dotyczą przede wszystkim zwiększenia czułości i selektywności konstruowanych przyrządów, tak aby wykonywane analizy dawały możliwie jednoznaczne wyniki. Należy jednak podkreślić, że wyniki dostarczane przez spektrometry IMS pozwalają jedynie wykluczyć obecność określonych związków w analizowanym materiale. Stwierdzenie ich obecności ma jedynie charakter wstępny i dla jednoznacznej identyfikacji wymagana jest dodatkowa analiza z wykorzystaniem technik spektrometrii mas sprzężonych z technikami rozdziału chromatograficznego.

Badania dotyczące spektrometrii ruchliwości jonów są prowadzone od wielu lat w Wojskowej Akademii Technicznej w zespole dr. hab. inż. Jarosława Putona, prof. WAT, który jest promotorem recenzowanej rozprawy. Wyniki tych badań znalazły uznanie w środowisku naukowym, o czym świadczą liczne publikacje w bardzo dobrych czasopiśmie, takich jak *Analytical Chemistry*. Tematyka pracy doktorskiej mgr Izabeli Wolańskiej bardzo dobrze wpisuje się w główny nurt badań zespołu prof. Putona. Dotyczy ona procesów jonizacji chemicznej, będących najważniejszym sposobem wytwarzania jonów w spektrometrach IMS. Lepsze zrozumienie tych procesów, w tym czynników wpływających na ich przebieg, ma duże znaczenie dla projektowania bardziej czułych i selektywnych spektrometrów IMS. Z przyczyn fizycznych spektrometr IMS nie potrafi rozróżnić jonów, dla których iloczyn przekroju czynnego i pierwiastka z masy zredukowanej ma tę samą lub nawet – ze względu na ograniczoną zdolność rozdzielczą analizatora czasu dryftu – zbliżoną wartość. Dlatego też dużą rolę może odegrać zastosowanie bardziej selektywnych metod jonizacji analitu. W związku z

tym zarówno wybór tematyki pracy doktorskiej mgr Wolańskiej, jaki i miejsca jej wykonywania, uważam za w pełni uzasadniony.

Recenzowana praca doktorska ma postać klasycznej rozprawy. Rozpoczyna ją kilkustronicowe „Wprowadzenie”, które jest w rzeczywistości dość szczegółowym przedstawieniem historii badań nad jonami w fazie gazowej, a następnie historii powstania i rozwoju techniki IMS. Zgodnie ze swoim tytułem, jest ono bardzo dobrym wprowadzeniem w zagadnienia IMS, zwłaszcza dla osób nie zajmujących się tą dziedziną na co dzień.

Zgodnie z typowym schematem rozpraw doktorskich pierwszym rozdziałem jest „Część literaturowa”. Rozdział ten jest bardzo obszerny, ponieważ liczy ok. 60 stron. Rozpoczyna go opis podstaw spektrometrii ruchliwości jonów. Doktorantka przedstawiła w nim podstawowe pojęcia związane z techniką IMS, elementy teorii IMS oraz metody analityczne wykorzystujące ruchliwość jonów. Główna część rozdziału jest poświęcona procesom jonizacji chemicznej wykorzystywanych w IMS. W podrozdziałach 1.2.1 i 1.2.2 mgr Wolańska opisała podstawowe mechanizmy jonizacji chemicznej w trybie dodatnim i ujemnym. Opis jest poprawny, chociaż na dość elementarnym poziomie. Dwa kolejne podrozdziały dotyczą kinetyki i termodynamiki reakcji jonowo-cząsteczkowych, z którymi mamy do czynienia w procesach jonizacji chemicznej. Są w nich opisane zarówno podstawy fizykochemiczne, jak i metody doświadczalnego wyznaczania parametrów kinetycznych i termodynamicznych reakcji jonów z cząsteczkami obojętnymi w fazie gazowej. Ta część pracy również jest w pełni poprawna. Najważniejszy z punktu widzenia tematyki rozprawy jest ostatni podrozdział części literaturowej, w którym Doktorantka opisała wybrane prace wykorzystujące technikę IMS do badania procesów jonizacji. Podsumowując część literaturową rozprawy stwierdzam, że jest ona napisana poprawnie (do kwestii językowych odniosę się w dalszej części recenzji) i stanowi dobre wprowadzenie do rozdziałów, w których mgr Wolańska opisała wyniki badań własnych. Liczba ponad 100 odsyłaczy literaturowych świadczy o tym, że Doktorantka bardzo dobrze przygotowała się do prowadzenia zaplanowanych badań.

W tym miejscu trzeba jednak wspomnieć o poważnym błędzie w zapisie równań reakcji osiagających stan równowagi. Doktorantka stosuje strzałkę z dwoma grotami, która jest zastrzeżona w chemii dla zapisu struktur rezonansowych. Równowagę chemiczną oznacza się dwiema strzałkami o przeciwnych zwrotach. Ten błąd powtarza się niestety w całej pracy.

Podstawową częścią rozprawy jest rozdział 2 zatytułowany niezbyt fortunnie „Część doświadczalna”. Ten tytuł nie oddaje rzeczywistej treści tego rozdziału. Oprócz opisu zastosowanej aparatury, odczynników oraz wykonanych pomiarów, zawiera on dyskusję uzyskanych wyników i wnioski, które można na ich podstawie wyciągnąć. Dlatego też znacznie lepszym tytułem byłby „Wyniki własne” lub podobny. Poprawnie są natomiast podzielone podrozdziały, w których wyodrębniono metodykę badań i dyskusję wyników.

Rozdział 2 rozpoczyna przedstawienie celu i zakresu pracy. Doktorantka opisała w nim zwięźle zakres tematyczny swojej pracy doktorskiej. Zazwyczaj taki rozdział umieszcza się na samym początku rozprawy, aby czytelnik wiedział, czego należy oczekiwać podczas lektury pracy i mógł ocenić np. czy część literaturowa jest adekwatna do planowanych badań. Jednak umieszczenie tego rozdziału w tym miejscu jest akceptowalne.

W podrozdziale 2.2 mgr Wolańska opisała szczegółowo aparaturę pomiarową: detektor DT IMS oraz układ do wytwarzania mieszanin gazowych, a także użyte gazy i odczynniki,

wzorze emisyjne oraz metodę wyznaczania stężeń mieszanin gazowych. Opisy są bardzo szczegółowe i pozwalają, w razie potrzeby, na jednoznaczne zweryfikowanie uzyskanych wyników pomiarów. Jedyna informacja, której mi zabrakło w tym rozdziale dotyczy tego, skąd pochodzą elektrony powodujące jonizację w trybie ujemnym. Informacji tej brakuje także w podrozdziale 2.5. Nie każdy czytelnik pracy wie, że są one odrywane od cząsteczek azotu w wyniku działania promieniowania jonizującego.

Pierwszym zagadnieniem badanym przez Doktorantkę była jonizacja w trybie dodatnim trzech wybranych związków organicznych: toluenu, *p*-ksylenu i 2-pentanonu. Przeprowadzone pomiary pozwoliły na stwierdzenie jakie jony tworzą się w wyniku jonizacji tych związków, a następnie określenie wpływu stężenia analitów na wartość sygnału detektora, a także wpływ zawartości pary wodnej na wydajność jonizacji. Uzyskane wyniki pozwoliły także na oszacowanie stałych szybkości protonowania badanych związków w warunkach pomiaru. Tak jak można było przewidzieć, szybkość protonowania zależała od powinowactwa do protonu badanych związków. Do tej części pracy mam dwa pytania. Pytanie podstawowe to: jakie przesłanki kierowały wyborem tych konkretnych związków do badań? Zbadanie tylko trzech związków, z których dwa są węglowodorami aromatycznymi, pozwoliło jedynie na zademonstrowanie skuteczności wykorzystanej metodyki w tego typu badaniach, ale nie umożliwiło wyciągnięcia bardziej ogólnych wniosków chemicznych. Nie jest też dla mnie jasne, skąd w spektrometrze biorą się jony amonowe. Czy ich obecność została potwierdzona w jakiś niezależny sposób? Powstawanie ich w wyniku redukcji azotu jest termodynamicznie bardzo mało prawdopodobne. Takich wątpliwości nie wzbudza obecność jonów NO^+ , ponieważ w warunkach analizy utlenianie azotu tlenem jest jak najbardziej możliwe.

Kolejnym zagadnieniem, którym zajęła się mgr Wolańska było badanie tworzenia i rozpadu obiektów, które nazwała „zlepkami jonowymi”. Przyznaję, że w czasie swojej kilkudziesięcioletniej kariery naukowej nie spotkałem się z tym terminem. W terminologii angielskiej stosowana jest nazwa „*ion-molecule clusters*”, którą na język polski tłumaczy się najczęściej jako klastry jonów z cząsteczkami obojętnymi lub w skrócie „klastry jon-cząsteczka”. Spotyka się także określenia „agregaty” lub „asocjaty”, a dla większych cząsteczek – także „kompleksy”. Nie jestem przeciwnikiem wprowadzania nowych terminów naukowych, więc może i „zlepek” się przyjmie?

W pierwszej części tego podrozdziału Doktorantka opisała wyniki badań tworzenia klastrów jonów chlorkowych z chlorkiem benzylu i chlorobenzenem. Oba związki służyły równocześnie jako źródło jonów chlorkowych, wytwarzanych w wyniku dysocyjnego wychwytu elektronu, oraz składniki powstających klastrów. Parametrem mierzonym był czas dryftu jonów chlorkowych, a parametrami zmiennymi - stężenie chlorobenzenu lub chlorku benzylu oraz temperatura pomiaru. Zaobserwowane wydłużenie czasu dryftu jonów chlorkowych ze wzrostem stężenia związku organicznego oznacza, że podczas przelotu jonów przez komorę dryftową następuje szybkie, wielokrotne tworzenie i rozpad klastrów. Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów Doktorantka obliczyła wartości stałych równowagi tworzenia klastrów chlorku benzylu z jonami chlorkowymi w różnych temperaturach, a także wartość energii aktywacji tej reakcji.

Do tego fragmentu rozprawy mam kilka uwag i pytań:

- na jakiej podstawie zostało sformułowane stwierdzenie: „Stężenie próbki w gazie nośnym było stałe i na tyle wysokie, aby wszystkie elektrony w sekcji reakcyjnej wzięły udział w wychwycie dysocjacyjnym prowadzącym do utworzenia jonów chlorkowych” (str. 107)?
- str. 109: termin „energia swobodna” to funkcja Helmholtza. Należało użyć terminu „entalpia swobodna”, ew. jako kalka z języka angielskiego: „energia swobodna Gibbsa”;
- pierwsze zdanie par. 2.4.1.2 jest błędne. Rys. 15b dotyczy schematu zasilania gazami i tego powinno to zdanie dotyczyć. O widmach czasów dryftu jest mowa później;
- nie rozumiem, dlaczego wyznaczenie stałej równowagi tworzenia klastra chlorku benzylu z jonem chlorkowym było możliwe, a klastra chlorobenzenu – nie (str. 113).

Druga część podrozdziału 2.4 dotyczy badania hydratów wybranych jonów zarówno w trybie dodatnim, jak i ujemnym. Dla jonów hydroniowych, amoniowych, tlenowych, chlorkowych bromkowych oraz jodkowych zostały zmierzone widma czasów dryftu i efektywne ruchliwości w różnych temperaturach, dla zmiennych stężeń pary wodnej w gazie. Wykorzystując dane termodynamiczne mgr Wolańska obliczyła abundancje jonów o poszczególnych stopniach uwodnienia, a następnie, wykorzystując metodę regresji wielowymiarowej, ruchliwości zredukowane dla tych jonów. Kończącym wnioskiem było stwierdzenie, że efektywna ruchliwość zredukowana jest jednoznacznie określona poprzez średni stopień uwodnienia jonów. Tę część rozprawy oceniam pozytywnie i nie mam do niej zastrzeżeń z jednym wyjątkiem - jak pisałem już wcześniej, nie wiem jakie jest źródło pochodzenia jonów amoniowych.

Ostatnia część opisu wyników własnych jest poświęcona badaniom procesów wychwytu elektronów. Na podstawie wykonanych pomiarów Doktorantka wyznaczyła wartości stałych szybkości wychwytu elektronów dla trzech związków: chlorobenzenu, chlorku benzylu oraz chlorku benzylidenu (nazywanego w pracy chlorkiem benzalu). Do tej części rozprawy nie mam zastrzeżeń.

W ostatnim rozdziale zatytułowanym „Podsumowanie i wnioski” mgr Wolańska na kilku stronach opisała najważniejsze wyniki uzyskane podczas realizacji pracy doktorskiej. Treść tego rozdziału to znacznie więcej niż streszczenie i pozwala szybko zapoznać się z zawartością rozprawy, pokazując równocześnie, że Doktorantka osiągnęła cele przedstawione na początku rozdziału 2.

Podsumowując, wartość merytoryczną rozprawy mgr Wolańskiej oceniam wysoko. Jej badania dostarczyły wielu wartościowych wyników, które znajdą zastosowanie w pracach nad rozwojem techniki IMS. O wartości tych wyników świadczy także fakt opublikowania części z nich w niezłych (*Molecules*) i bardzo dobrych (*Analytical Chemistry*) czasopismach naukowych. Nie mam wątpliwości, że pod tym względem praca mgr Wolańskiej spełnia wymagania zarówno ustawowe, jak i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim w dziedzinie chemii analitycznej. Moich wątpliwości nie wzbudza także kwestia samodzielności wykonania pracy przez Doktorantkę. Tak szczegółowy opis metodologii wykonywanych pomiarów i interpretacji wyników jednoznacznie potwierdza samodzielność tej pracy.

Także pod względem edytorskim praca jest przygotowana poprawnie, chociaż jej Autorka nie ustrzegła się błędów. O niewłaściwym użyciu strzałki rezonansowej zamiast strzałek

symbolizujących stan równowagi już pisałem. W wielu miejscach rozprawy nie są ściśle przestrzegane zasady oznaczania zmiennych w równaniach matematycznych kursywą, a stałych – drukiem prostym. Także symbole pierwiastków i wzory chemiczne należy pisać drukiem prostym. Kursywą z kolei pisze się prefiksy w nazwach związków typu p -, n - itp. Z językowego punktu widzenia tekst jest poprawny i nie ma trudności ze śledzeniem wywodów Autorki. O pewnych brakach pisałem już wyżej. Warto jeszcze wspomnieć o bardzo częstym używaniu przez Doktorantkę słowa „ilość” zamiast „liczba” w odniesieniu do obiektów przeliczalnych, np. cząsteczek lub jonów. Takich błędów na tym poziomie nie wypada robić. Prezentowane w pracy wykresy i schematy są czytelne, chociaż - z mojego punktu widzenia - ich czytelność poprawiłoby większe zróżnicowanie kolorów linii na wykresach. Istotny błąd znalazłem na rys. 15, gdzie wlot gazu dodatkowego został opisany jako „wylot”. Z kolei w Tabeli 6 (str. 87) są błędne numery rozdziałów z opisem badań.

Jakość pracy bardzo podnoszą dobrze opracowane wykazy symboli i akronimów, a także spisy rysunków i tabel. Nie mam także zastrzeżeń do liczącego 154 pozycje spisu literatury. Zgodnie z wymaganiami ustawowymi zawiera ona także dobrze opracowane streszczenia w języku polskim i angielskim.

Przedstawione wyżej błędy i nieścisłości nie obniżają wartości merytorycznej wykonanej pracy. Dlatego też w konkluzji stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia wymagania określone w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (z późniejszymi zmianami) i w związku z tym zwracam się do Rady Dyscypliny Naukowej „Nauki Chemiczne” Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego z wnioskiem o dopuszczenie mgr Izabeli Pauliny Wolańskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.