



Recenzja

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

1. Podstawa formalna opracowania recenzji

Podstawa formalna do sporządzenia recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr Izabeli Pauliny Wolańskiej: **Recenzent powołany zgodnie z treścią Uchwały Rady Dyscypliny „Nauki Chemiczne” Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego nr 9/RDN_NCh/2025 z dnia 21 maja 2025.** Tryb powołania składu komisji zgodny z art. 192 ust. 1 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024 r. poz. 1571 z późn. zm.). Ocenie została poddana rozprawa doktorska autorstwa Pani mgr Izabeli Pauliny Wolańskiej pt. „Wykorzystanie spektrometrów ruchliwości jonów do badania procesów jonizacji chemicznej”. Praca zrealizowana na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej (WAT) pod promotorstwem dr. hab. inż. Jarosława Putona, prof. WAT oraz dr inż. Edyty Budzyńskiej, pełniącej rolę promotora pomocniczego.

2. Ocena struktury i formy rozprawy

Praca składa się z 162 stron, zawiera 41 rysunków, 19 tabel oraz 131 zapisów wzorów lub równań. Praca została oparta na 154 pozycjach literaturowych (13 stron). W skład struktury pracy wchodzi spis skrótów i akronimów (2 strony) oraz spis symboli (4 strony). Na początku pracy zamieszczono wprowadzenie (6 stron), następnie część literaturową (59 stron), dalej część doświadczalną (58 stron), a na końcu podsumowanie i wnioski (4 strony). W pracy zamieszczono również spis rysunków, tabel, zestawienie dorobku naukowego oraz streszczenie w języku polskim i angielskim. Zamieszczone w pracy rysunki, schematy oraz wykresy charakteryzują się dobrą rozdzielczością i nie ma problemu z ich odczytaniem czy zrozumieniem. W konsekwencji praca ma klasyczny układ rozprawy doktorskiej – nie jest oparta na zestawieniu cyklu powiązanych ze sobą tematycznie artykułów.



W mojej ocenie struktura pracy jest kompletna, a kolejność występowania poszczególnych rozdziałów tworzy logiczny ciąg przyczynowo-skutkowy. Po części teoretycznej pracy, zawierającej informacje na temat podstaw spektrometrii ruchliwości jonów oraz opisanie głównych procesów jonizacji chemicznej zachodzącej w urządzeniach typu IMS, został jasno sformułowany i sprecyzowany cel prowadzonych badań. Następnie w części doświadczalnej opisano materiały, odczynniki, roztwory wzorcowe oraz wykorzystaną aparaturę pomiarową wraz z jej parametrami pracy. Opisane zostały badania procesów jonizacji w trybie dodatnim, badania procesów tworzenia i rozpadu zlepków jonowych oraz badania procesów wychwytu elektronów. Na końcu każdego z podrozdziałów części doświadczalnej zamieszczono wyniki przeprowadzonych badań, obliczenia oraz dyskusję. Praca napisana jest poprawną polszczyzną z zachowaniem zasad nomenklatury naukowo-technicznej. W bardzo niewielu miejscach można spotkać zwroty stosowane w żargonie laboratoryjnym lub komercyjnym. Przebrnięcie czytelnikowi przez poruszaną tematykę w rozprawie doktorskiej ułatwia obszerne zestawienie symboli oraz akronimów stosowanych w tekście pracy. Nie doszukałem się rażących błędów ortograficznych czy językowych. Pozycje literaturowe zamieszczone w zestawieniu bibliografii są zaprezentowane w znacznej większości w sposób jednolity, a ich pozycjonowanie w tekście zostało wykonane w sposób poprawny. Bardzo ciekawe i wartościowe jest zamieszczenie na stronie 18 tabeli z kamieniami milowymi w spektrometrii ruchliwości jonów, co pozwala na zobrazowanie jak zmieniała się ta technika i jakie wydarzenia miały na to kluczowy wpływ.

3. Ocena wartości naukowej pracy, w tym indywidualnego wkładu kandydatki w powstanie pracy zbiorowej

Według informacji zamieszczonych w bazie danych Scopus doktorantka może wykazać się wartością liczbową indeksu Hirscha (h-index) równą 5, a liczba niezależnych cytowań na dzień opracowywania recenzji rozprawy doktorskiej wynosi 79. Według wspomnianej bazy danych doktorantka w sumie jest współautorką 8 artykułów naukowych o zasięgu międzynarodowym z listy JCR. Dorobek naukowy uwzględniony w przedłożonej rozprawie doktorskiej obejmuje 5 pozycji naukowych – cztery artykuły w czasopismach międzynarodowych (dwóch w *Analytical Chemistry*, gdzie Doktorantka jest pierwszym autorem, jeden w *Molecules*, w którym Doktorantka również jest pierwszym autorem oraz jeden w *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, gdzie Doktorantka jest drugim autorem) oraz



jednego artykułu w czasopiśmie popularno-naukowym *Analityka*, gdzie Doktorantka również jest pierwszym autorem. W pracach, gdzie Doktorantka jest pierwszym autorem można z dużą dozą pewności stwierdzić, że miała Ona znaczący wpływ i wkład w powstanie opublikowanych prac. Natomiast w pracy, w której jest Doktorantka jest drugim autorem (*Analytical and Bioanalytical Chemistry*) jej wkład został zdefiniowany jako „writing—review and editing”. Natomiast w pracy opublikowanej w czasopiśmie *Molecules*, wkład Doktorantki został zdefiniowany jako „data curation; investigation; writing—original draft”.

Zakres prac zadeklarowanych przez Doktorantkę obejmował następujące zagadnienia: (i) badanie wpływu wilgotności na efektywność procesów jonizacji wybranych substancji organicznych; (ii) wyznaczenie stałych szybkości reakcji przeniesienia protonu dla wybranych substancji chemicznych; (iii) analizę procesów tworzenia i rozpadu zlepeków jonowych, ze szczególnym uwzględnieniem jonów chlorkowych oraz jonów uwodnionych; (iv) oszacowanie wartości stałych równowagi i entalpii procesu tworzenia zlepeków jonowych zawierających jon chlorkowy; (v) wyznaczenie wartości ruchliwości zredukowanej małych jonów o różnym stopniu uwodnienia i opracowanie modelu pozwalającego na estymację wilgotności na podstawie zmierzonych wartości ruchliwości; (vi) eksperymentalną analizę procesów wychwytu elektronów, ze szczególnym naciskiem na wyznaczenie stałych szybkości wychwytu dla wybranych substancji halogenopochodnych. W pracy Doktorantka przeprowadziła część eksperymentalną oraz dokonała teoretycznej analizy procesów jonizacji chemicznej w spektrometrze ruchliwości jonów. Przeprowadzone przed Doktorantką badania stanowią w mojej ocenie bardzo dobry przykład badań podstawowych pozwalających na uzupełnienie luk i uzyskanie cennych informacji na temat scharakteryzowania procesów jonizacji chemicznej zachodzących w gazach za pomocą spektrometru ruchliwości jonów z komorą dryftową, w tym próba zdefiniowania parametrów kinetycznych i termodynamicznych. Jest to zagadnienie interesujące, łączące płynnie część eksperymentalną, a później bazując na uzyskanych danych część obliczeniową. Przeprowadzone przez Doktorantkę badania oraz uzyskane wyniki badań, jak i efekt przeprowadzonych obliczeń wnoszą istotną wartość w badania kinetyki i termodynamiki procesów jonizacji chemicznej oraz przyczyniają się do lepszego zrozumienia procesów zachodzących w spektrometrze ruchliwości jonów.

Dokonując analizy informacji zawartych w rozprawie doktorskiej mogę stwierdzić, że Doktorantka samodzielnie przeprowadziła badania niezbędne do uzyskania cennego zbioru

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Ul. G. Narutowicza 11/12,
80-233 Gdańsk

Tel. 58 347 10 10 - Kierownik Katedry
Tel. 58 347 19 10 - Sekretariat
www.chem.pg.edu.pl/kcha



danych z wykorzystaniem techniki IMS. Na podstawie uzyskanych zbiorów danych samodzielnie wykonała wszelkie obliczenia, wykorzystując do tego celu szereg wzorów definiujących występowanie określonych zależności – np. wyznaczenie stałych równowagi dla reakcji dla różnych stężeń chlorku benzylu w gazie dryftowym w różnych zakresach temperatur czy wyznaczenie wartości stałych szybkości wychwytu elektronów dla chlorku benzylu, chlorobenzenu oraz chlorku benzału. Ponadto, wyznaczone w sposób teoretyczny wartości ruchliwości efektywnej są w dużej mierze spójne z danymi uzyskanymi w sposób doświadczalny. W konsekwencji można wywnioskować, że przy znanych wartościach temperatury, ciśnienia oraz wilgotności można w stosunkowo precyzyjny sposób przewidzieć wartości ruchliwości zredukowanych. Posiadanie informacji na temat poziomu zawartości wilgotności pozwoli na wprowadzenie odpowiednich korekt do algorytmów, umożliwiających na wyznaczenie stężenia na podstawie uzyskanego sygnału analitycznego generowanego w detektorze IMS.

W swoich badaniach Doktorantka wykorzystowała klasyczny spektrometr ruchliwości jonów z komorą dryftową skonstruowany w Wojskowej Akademii Technicznej (dokładna charakterystyka urządzenia zawarta na str. 80). Do realizacji pracy doświadczalnej Doktorantka wykorzystowała układ do wytwarzania mieszanin gazowych, który został skonstruowany w Zakładzie Radiometrii i Monitoringu Stężeń WAT (zasada działania oraz schemat urządzenia zamieszczone na str. 84-86). Z tak zamieszczonych informacji mogę wnioskować, że Doktorantka nie była konstruktorem w/w sprzętów, lecz ich użytkownikiem – nie jest to za bardzo doprecyzowane w tekście rozprawy. Niemniej, nie jest to traktowane jako zarzut, gdyż to właśnie Doktorantka wykorzystując te sprzęty mogła w sposób istotny przyczynić się do opracowania cennej bazy danych oraz wykonania szeregu obliczeń w celu zdobycia wiedzy na temat procesów jonizacji chemicznej zachodzących w gazach (azot lub powietrze). Zdecydowanie zgadzam się z tezą zamieszczoną przez Doktorantkę na stronie 17: „Należy zdawać sobie sprawę z faktu, że niniejsza praca nie odnosi się do wszystkich problemów związanych z jonizacją chemiczną i transportem ładunku w IMS. Pomimo tego można wyrazić nadzieję, że informacje zawarte w tej rozprawie doktorskiej uzupełnią wiedzę i wniosą pewien wkład w rozwój techniki IMS”.

4. Zastrzeżenia i uwagi krytyczne



W tego typu obszernych opracowaniach nie da się uniknąć niektórych błędów natury edytorskiej, zastosowania skrótów myślowych czy żargonu laboratoryjnego. Może to oczywiście być odebrane na plus i świadczyć o płynnym poruszaniu się w opisywanej tematyce badań. W związku z pewnymi wątpliwościami w pracy, w obowiązku recenzenta jest ich wskazanie i poddanie pod dyskusję. Uwagi/pytania/wątpliwości, które nasunęły mi się podczas czytania niniejszej rozprawy doktorskiej są następujące:

1. W spisie skrótów i akronimów wskazane byłoby przedstawić to w formie tabeli z odpowiednimi tytułami kolumn tj. akronim, znaczenie w języku polskim; znaczenie w języku angielskim;
2. R – jako „standardowa stała gazowa”
3. PPM, PPB, PPT powinny być opisane małymi literami jako ppm, ppb czy ppt;
4. VOC – definiuje się jako związki chemiczne z grupy lotnych związków organicznych
5. Na str. 13 Doktorantka użyła skrótu myślowego „Drugim powodem, dla którego prowadzone są prace nad IMS...”. Na tej samej stronie Doktorantka używa bardzo krótkich zdań, które traktowane mogą być jako wtrącenia i z powodzeniem można je pominąć np. „Obecnie prowadzone są wielokierunkowe badania dotyczące IMS” czy „IMS jest przedmiotem badań naukowców z całego świata”.
6. Na str. 15 zwrot „bardzo ważnym okresem dla rozwoju metod analitycznych...” powinien być zastąpiony „bardzo ważnym okresem dla rozwoju technik analitycznych...”. W dalszej części tekstu „metodę rozdzielania” zamiast „technikę rozdzielania” itd. W znacznej większości Doktorantka opisuje techniki analityczne, a nie metody.
7. Na str. 16 zwrot „niskich progów detekcji” powinien być zastąpiony określeniem „niskich wartości granicy wykrywalności”.
8. Na str. 20 brak odniesienia w tekście do równania nr 2.
9. Str. 23 Doktorantka zamieszcza trochę niefortunne zdanie „Ilustruje to wykres pokazany na rysunku 2” – zbyt dużo określeń „graficznych” i „lokujących” w jednym zdaniu.
10. Na rysunku 11 na str. 62 brak jest jednostki lub wyjaśnienia co jest definiowane poprzez czułość.



11. Na stronie 82-83 wspomniane zostały dwa związki, na które wcześniej wykonywana była kalibracja wykorzystywanego do badań układu. Proszę o wyjaśnienie dlaczego wykorzystywano akurat metylofosfonian dimetylu oraz salicylan metylu?
12. Jak najbardziej rozumiem wykorzystanie naczynek permeacyjnych, jako swego rodzaju wzorce emisyjne do generowania par badanych substancji, niemniej czy istnieje możliwość wykorzystania komercyjnie dostępnych (jeżeli oczywiście takie są) gazowych mieszanin wzorcowych w urządzeniach, które były przez Doktorantkę wykorzystywane?
13. W tabeli nr 6 zwrot „modzie” powinien zostać zastąpiony słowem „trybie”. Ponadto, w tej tabeli w wierszu „opis badań” podane są niepoprawne numery podrozdziałów.
14. Na str. 90 wyraz „septa” należy zastąpić wyrazem „membrana”.
15. Proszę o krótkie wyjaśnienie dość odmiennej charakterystyki zależności ubytku masy w czasie dla naczynka permeacyjnego z bromoheksanem (rysunek 17). Gdyż widać wyraźnie, że w pierwszych 3 odstępach czasu pomiaru masa wzorca praktycznie nie uległa zmianie.
16. Odnosząc się do danych zestawionych w tabeli 8 oraz zaprezentowanej tam jednostki, nasuwa mi się pytanie czy badania emisji par substancji były rzeczywiście wykonywane co minutę?
17. Proszę o wyjaśnienie dlaczego do badań procesów jonizacji w trybie dodatnim wybrano toluen, p-ksylen oraz 2-pentanon? (str.96).
18. Czy różnica $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ w wartości powinowactwa protonowego między toluenem, a p-ksylenem nie przeszkadza w badaniach i oznaczeniach?
19. Na str. 97 Doktorantka używa niefortunnego określenia „próbkiowanie”.
20. Dlaczego (str. 98) zakresy stężeń wybranych związków organicznych różniły się w sposób znaczący od siebie, a nie były na zbliżonym poziomie?
21. Na str. 109 Doktorantka informuje, że „Widma czasów dryfu zmierzone przy wprowadzeniu badanej substancji wraz z gazami nośnymi i dryftowymi przedstawiono na rysunku 15b”. Niestety wspomniany rysunek 15b obrazuje schemat układu do badań wpływu procesu tworzenia zlepków jonowych na ruchliwość jonów.
22. Na rysunku 28 (str. 116) brakuje legendy.
23. Na str. 118 wskazane byłoby oddzielić rysunek oraz tabele fragmentem tekstu dla lepszej przejrzystości całości.



24. Na str. 123 Doktorantka użyła lekko niefortunnego określenia „sporządzono bardzo ciekawe wykresy”.
25. Na str. 125 w graficznej ilustracji równania (124) lepszym rozwiązaniem byłoby przedstawienie wartości w formacie np. $7,9 \cdot 10^{-9}$.
26. Na str. 137 określenie „bojowe środki trujące” należy zamienić na „związki chemiczne z grupy bojowych środków trujących”.
27. W pozycjach literaturowych nr 25, 39 tytuł czasopisma ma brzmienie „analytical chemistry”, a w pozycji nr 40 już „Analytical Chemistry”.
28. Pozycja 55 format nazwy czasopisma nie pasuje do całości.
29. Pozycja 83 zawiera inną wersję nazwy czasopisma Trends in Analytical Chemistry.
30. Pozycja nr 99 - nie do końca jasna nazwa czasopisma – JPL-NASA.

Pragnę zaznaczyć, że wymienione wyżej niedociągnięcia nie wpływają w sposób istotny na wysoką jakość treści zaprezentowanej w rozprawie doktorskiej. Ponadto, żywię głęboką nadzieję, że Doktorantka z powodzeniem odpowie na moje pytania (wynikające z mojej czystej naukowej ciekawości) w dalszych etapach przewodu doktorskiego.

5. Podsumowanie z jednoznaczną konkluzją

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Izabeli Pauliny Wolańskiej **odpowiada wymogom i warunkom określonym w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 z późn. zm.)**. Praca zawiera elementy nowości naukowej, stanowi bardzo dobry przykład realizacji badań podstawowych oraz pozwala na zrozumienie wielu zjawisk będących podstawą spektrometrii ruchliwości jonów. Praca wnosi istotną wartość w obszarze badań nad kinetyką oraz termodynamiką procesów jonizacji chemicznej. Napisana przez Panią mgr Izabelę Paulinę Wolańską praca doktorska świadczy, że posiada Ona wiedzę teoretyczną oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej wymagane dla doktora nauk chemicznych. **Wobec powyższego wnioskuję o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

dr hab. inż. Mariusz Marć, prof. uczelni