



Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Kostrzewy
**„Badania nad opracowaniem nowych certyfikowanych materiałów odniesienia
dla wybranych produktów przemysłu krzemowego”**

Materiały krzemowe są szeroko wykorzystywane w przemyśle jako dodatek do cementów zwiększający ich wytrzymałość mechaniczną, a także jako składnik stopów odlewniczych stosowanych do produkcji żeliwa. Szczególne znaczenie mają jednak w nowych technologiach stanowiąc komponenty układów elektronicznych, paneli solarnych i fotowoltaicznych. Coraz częściej, wraz z powiększaniem się rynku i skracaniem cykli innowacyjnych, wymieniany jest również inny sprzęt elektryczny i elektroniczny, który staje się szybko rosnącym źródłem odpadów (WEEE) mogących zawierać substancje niebezpieczne. Dyrektywa 2012/19/UE nakłada na producentów, dystrybutorów i konsumentów, a w szczególności podmioty bezpośrednio zaangażowane w zbieranie i przetwarzanie WEEE obowiązek „ponownego użycia, recyklingu oraz wprowadzenia innych form odzysku takich odpadów tak, aby ograniczyć ilość unieszkodliwianych odpadów i przyczynić się do wydajnego wykorzystywania zasobów oraz do odzyskiwania cennych surowców wtórnych”. Producenci materiałów krzemowych i przetwórcy takich odpadów powinni zatem dysponować miarodajnymi metodami służącymi do kontroli analitycznej ich składu. W laboratoriach analitycznych do wykazania spójności pomiarowej i dokładności wyników pomiarów polecane jest stosowanie materiałów odniesienia i certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM). Bardzo istotna w takim przypadku jest zgodność matrycy CRM z matrycą analizowanych próbek, co w przypadku innowacyjnych produktów jest często trudne do osiągnięcia. Istnieje zatem potrzeba dostarczenia na rynek konsumencki materiałów odniesienia odpowiadających wyzwaniom nowoczesnych technologii.

W tym kontekście tematyka i zakres badań prowadzonych przez mgr inż. Justynę Kostrzewę podczas przygotowywania rozprawy doktorskiej realizowanej jako doktorat wdrożeniowy, a mianowicie opracowanie metod wytwarzania materiałów krzemowych (krzemu metalicznego, stopu żelazokrzemu magnezowego i pyłu krzemionkowego), opracowanie metod ich charakterystyki i atestacji prowadzących do otrzymania nowych certyfikowanych materiałów odniesienia jest niezwykle aktualny i ambitny. Praca doktorska wykonana została w Centrum Chemii Analitycznej Sieci Badawczej Łukasiewicz - Instytutu Metali Nieżelaznych pod kierunkiem pani dr hab. inż. Agaty Jakóbk-Kolon, prof. Politechniki Śląskiej. Funkcję promotora pomocniczego pełnił dr inż. Tadeusz Gorewoda (Łukasiewicz-IMN). Prace badawcze Doktorantki prowadzone były w ramach projektu „*Development of reference materials for silicon industry – improvement of quality assurance*” o akronimie SilRef finansowanego z Funduszy Norweskich przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (konkurs POLNOR2019).

Ocena konstrukcji i zakresu badań przedstawionych w rozprawie

Rozprawa doktorska mgr inż. Justyny Kostrzewy została przedstawiona na 144 stronach maszynopisu zawierającego wstęp, opis celu i zakresu pracy, krótki przegląd literaturowy, opis prac laboratoryjnych, opis prac wdrożeniowych, podsumowanie i wnioski oraz spis bibliografii obejmujący 74 pozycje. Ponadto znajduje się w niej wykaz stosowanych skrótów, streszczenia w języku polskim i angielskim, a także wykaz dorobku naukowego Doktorantki. Do rozprawy, ze względu na dużą ilość danych pomiarowych, dołączone są bardzo obszerne załączniki zawierające statystyczną ocenę wyników badań stabilności krótko- oraz długoterminowej wytworzonych materiałów krzemowych (Załącznik 1), badań jednorodności materiałów krzemowych (Załącznik 2), ocenę wyników uzyskanych w ramach procesu charakteryzowania kandydatów na CRM (załącznik 3) oraz certyfikaty nowych CRM-ów (Załącznik 4).

Część literaturowa zawiera zwięzły przegląd metod oznaczania składu pierwiastkowego materiałów krzemowych oraz metod przygotowania takich próbek do analizy. W mojej opinii zabrakło w niej tabeli zawierającej porównanie parametrów analitycznych opisanych metod analitycznych, takich jak granice wykrywalności i oznaczalności, selektywność, precyzja czy dokładność, co pomogłoby uzasadnić wybór metod stosowanych w pracy doktorskiej. Część ta stanowi jednak dość dobre wprowadzenie do eksperymentalnej części pracy doktorskiej. Krótki przegląd literatury na temat zagadnień podjętych w pracy znajduje się również na początku każdego rozdziału części eksperymentalnej.

Część doświadczalna zawiera dwa główne rozdziały. W pierwszym opisany został proces wytwarzania i certyfikacji nowo wytworzonych materiałów krzemowych: krzemu metalicznego, stopu żelazokrzemu magnezowego i pyłu krzemionkowego. Doktorantka rozpoczęła badania od przeprowadzenia walidacji metod analitycznych stosowanych do oznaczania składu pierwiastkowego materiałów krzemowych technikami optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES), fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fali (WDXRF) oraz analizy elementarnej z detekcją w podczerwieni. Wyzaczyła zakres roboczy metod, ich precyzję i oszacowała niepewność wyników pomiarów. Poprawność metod zbadała wykorzystując materiały odniesienia dostępne komercyjnie oraz uzyskane od partnera projektu, firmę ELKEM z Norwegii. Próbkę kandydatów na CRM dostarczone przez partnera projektu poddała wstępnej ocenie jednorodności oraz składu chemicznego. Doktorantka oceniła również tendencję do segregacji tych materiałów, a następnie przeprowadziła badania ich stabilności krótko- i długoterminowej oraz właściwe badania jednorodności. Wszystkie dane pomiarowe i opracowanie statystyczne wyników zamieszczone są w głównym tekście rozprawy lub w odpowiednich Załącznikach. Przygotowane materiały oceniono jako stabilne, ale Doktorantka deklaruje, że badania stabilności długoterminowej będą kontynuowane. Wartości certyfikowane oraz niepewności rozszerzone wstępnie scharakteryzowanych materiałów wyznaczone zostały na podstawie wyników pomiarów uzyskanych z różnych laboratoriów. W celu odrzucenia wyników odstających zastosowano test Q-Dixona oraz graficzną ocenę wyników, która pozwala wesprzeć proces decyzyjny dotyczący uznania lub odrzucenia wyników pomiarów. Wszystkie badania przeprowadzono zgodnie z dokumentami normatywnymi: normami PN-EN ISO 17034:2017, PN-EN ISO 17025, ISO Guide 35:2017 i ISO Guide 31:2017 oraz dokumentem systemowym Laboratorium Łukasiewicz-IMN - Planem Produkcji. Wykonane prace zaowocowały wytworzeniem i kompleksowym

scharakteryzowaniem trzech różnych materiałów krzemowych jako nowych certyfikowanych materiałów odniesienia do badań składu pierwiastkowego.

Nie mam uwag do zasadności i kolejności podjętych badań, sposobu ich przeprowadzenia, opracowania i oceny statystycznej wyników. Część badań przeprowadzonych przez Doktorantkę została opublikowana w recenzowanym czasopiśmie *Processes* (IF = 2.8). Istotne też jest, że zapisy i dokumentacja badań (zarówno działania techniczne, jak i systemowe) zostały sprawdzone i zatwierdzone przez ekspertów i audytorów Polskiego Centrum Akredytacji, w tym uznanego statystyka (dr hab. Wojciech Hyka z Uniwersytetu Warszawskiego). Efektem tej części rozprawy doktorskiej jest opracowanie metod przygotowania krzemowych CRM oraz wyznaczenie wartości odniesienia (wartości właściwości wraz z jej niepewnością) dla wybranych pierwiastków głównych i śladowych w przygotowanych materiałach. Co więcej, materiały te zostały włączone w zakres akredytacji Laboratorium Łukasiewicz-IMN. Proszę jednak o wyjaśnienie, czy opisane w tej części metody przygotowania próbek do analizy były optymalizowane przez Doktorantkę, czy też są to procedury stosowane wcześniej w Laboratorium?

Druga część rozprawy zawiera opis badań związanych z preparatyką próbek i wzorców kalibracyjnych do techniki WDXRF. Próba wytwarzania litych materiałów kalibracyjnych do pomiarów techniką WDXRF niestety się nie powiodła. W przypadku materiałów oznaczanych w postaci pastylek w celu korekcji efektów uziarnienia próbek pyłu krzemionkowego i stopu żelazokrzemu magnezowego (FSM) Doktorantka opracowała metodę wzorcowania z zastosowaniem węglanu strontu jako wzorca wewnętrznego. Do korekcji sygnałów analitycznych oznaczanych pierwiastków wykorzystwała pomiar stosunku natężenia sygnału długofalowej do krótkofalowej linii strontu (SrL_{α}/K_{α}). Taka metoda korekcji pozwoliła na poprawę dokładności i precyzji oznaczeń Al, Zn, Si, Mg, Na i S w badanych materiałach. Efekt poprawy dokładności występował również dla pozostałych pierwiastków, lecz w tym przypadku został wyjaśniony przez Doktorantkę rozcieńczeniem matrycy próbek wzorcem wewnętrznym. Do walidacji metody Doktorantka wykorzystwała certyfikowany materiał odniesienia oraz materiał pozyskany z porównań międzylaboratoryjnych z firmy ELKEM. Ponadto Doktorantka opracowała sposób nanoszenia wzorców i próbek stopu żelazokrzemu magnezowego w postaci cienkiej warstwy na filtry pomiarowe. W tym przypadku również potwierdziła poprawność stosowanego postępowania za pomocą analizy certyfikowanego materiału odniesienia i próbek uzyskanych z porównań międzylaboratoryjnych. W tej części pracy brakuje informacji jaka jest maksymalna różnica długości fal dla których możliwe jest zastosowanie metody wzorca wewnętrznego (wspomniane na stronie 106), i czy pierwiastki oznaczane w badanych materiałach spełniają ten warunek. Proszę również o komentarz, czy efekty opisane na stronie 110 można nazwać mechanizmem.

Rozprawę kończy opis prac wdrożeniowych obejmujących opracowanie Planów Produkcji jako dokumentów systemowych laboratorium, rozdzielanie przygotowanych materiałów krzemionkowych do pojemników i ich oznakowanie, opracowanie instrukcji postępowania do badań stabilności, jednorodności i analizy składu chemicznego materiałów, a także walidację 7 opracowanych metod analitycznych oznaczania wybranych pierwiastków (śladowych i głównych) w różnych materiałach krzemowych wraz z opracowaniem protokołów walidacji. Doktorantka opracowała również niezbędną dokumentację dla wytworzonych certyfikowanych materiałów odniesienia: etykiety na pojemniki oraz certyfikaty dołączane do pojemników niezbędne do wdrożenia wyników pracy na rynek międzynarodowy. Ostatnim

etapem tej części rozprawy doktorskiej było wdrożenie wytworzonych CRM do analiz rutynowych wykonywanych w Instytucie Łukasiewicz-IMN oraz ich dystrybucja do zagranicznych laboratoriów przemysłowych firmy ELKEM, w których potwierdzono zasadność i poprawność ich wytworzenia.

Potencjał wdrożeniowy mają również opracowane przez Doktorantkę nowe sposoby preparatyki próbek z wykorzystaniem wzorca wewnętrznego oraz techniką próbek cienkwarstwowych. Metody te również zostały poddane walidacji, lecz decyzja o ich wdrożeniu zostanie podjęta przez Dyрекcję IMN po rozważeniu metod alternatywnych.

Ocena redakcyjnej formy rozprawy doktorskiej

Tabele i rysunki zamieszczone w rozprawie są czytelne, język pracy na ogół poprawny. Literatura w spisie literatury cytowana jest właściwie, ale po raz pierwszy spotkałam się z podawaniem pełnego tytułu cytowanych publikacji w części opisowej. Moim zdaniem wystarczy podać numer cytowanej pracy. Mam kilka uwag dotyczących sposobu przedstawienia informacji i wyników badań. Tabele 1, 4, 7 mają identyczną zawartość i tytuły. Identyczne tytuły mają również Tabele 2, 5, 8 oraz 11, 14, 17, 20, 23, a także np. 86 i 92. Takie podejście może być praktykowane w przypadku sporządzania oddzielnych raportów z badań, ale nie w opracowaniu zwartym, jakim jest rozprawa doktorska. Brakuje opisu rodzaju CRM stosowanych do walidacji metod (są tylko symbole) oraz podania wartości certyfikowanych pierwiastków w tych materiałach. W opisie Tabeli 3 brakuje informacji czego dotyczą dwie wartości danego parametru dla każdego pierwiastka.

Doktorantka stosuje w wielu miejscach terminy angielskie zamiast polskich: np. „volumetria” zamiast „analiza objętościowa”; „injektor” zamiast „dozownik”; nazwy technik pomiarowych pod tabelami 78, 85, 91 również podane są w języku angielskim. W tabelach 78, 82 pojawiały się kropki zamiast przecinków jako separatory miejsc dziesiętnych w podawanych liczbach. W kilku miejscach znajdują się niewłaściwe odniesienia, np. na stronie 122 jest odniesienie do rysunku 16 zamiast 14. Uwagi te nie mają wpływu na merytoryczną wartość rozprawy, jednak warto wziąć je pod uwagę w dalszej pracy badawczej.

Podsumowanie

Lektura rozprawy doktorskiej pozwala mi stwierdzić, że Doktorantka posiada wiedzę teoretyczną w swojej dyscyplinie naukowej. Przedstawione w rozprawie wyniki badań, a także sposób opracowania wyników, ich interpretacji i wnioskowania wskazują, że mgr inż. Justyna Kostrzewa posiada również umiejętność samodzielnego planowania i prowadzenia badań naukowych.

Warta podkreślenia jest naukowa aktywność mgr inż. Justyny Kostrzewy. Jest współautorką dwóch prac naukowych z zakresu chemii analitycznej (praca w Processes, w której jest pierwszym i korespondującym autorem, i rozdział w monografii naukowej) oraz szeregu prac w materiałach konferencyjnych. Wielokrotnie prezentowała wyniki swoich badań podczas konferencji krajowych i międzynarodowych w formie posterów i komunikatów, jest również współautorką 9 patentów i 3 zgłoszeń patentowych. Brała udział w wielu projektach realizowanych ze środków statutowych IMN, a także środków NCBiR, POiG, Horizon 2020. Jako członek zespołu była nominowana i wyróżniana w wielu krajowych i międzynarodowych konkursach wiązanych z innowacyjnością i wynalazczością.

Tematyka badawcza przedstawiona w rozprawie doktorskiej jest w pełni uzasadniona wprowadzaniem na rynek nowych innowacyjnych produktów opartych na materiałach krzemowych, a w związku z tym koniecznością kontroli ich składu, zarówno w etapach produkcji, jak i podczas recyklingu. Doktorantka opracowała nowe matrycowe materiały odniesienia służące do zapewnienia spójności pomiarowej oraz kontroli dokładności oznaczeń pierwiastków głównych i śladowych. Krzemowe materiały odniesienia, krzemu metalicznego, stopu żelazokrzemu magnezowego i pyłu krzemionkowego, przygotowane i scharakteryzowane w rozprawie doktorskiej zostały umieszczone w katalogu CRM-ów Łukasiewicz-IMN, co jest wyjątkowym osiągnięciem ze względu na krótki czas wykonywania prac badawczych. Co więcej, wytworzone materiały zostały włączone do zakresu akredytacji Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN oraz wdrożone do dystrybucji międzynarodowej.

Założone przez mgr inż. Justynę Kostrzewą cele doktoratu wdrożeniowego, czyli wdrożenie w macierzystej instytucji wyników prowadzonej przez nią działalności naukowej, zostały w pełni zrealizowane. Rozprawa spełnia kryteria ustawowe stawiane doktoratom wdrożeniowym w dziedzinie ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne określone w *Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym z 20 lipca 2018 r. z późn. zmianami*. Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Justyny Kostrzewy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Kostrzewy ze względu na jej wyjątkową aktywność badawczą i rozwojową oraz zakończony sukcesem proces wdrożenia wyników pracy doktorskiej w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN, włączenie materiałów do katalogu produktów Łukasiewicz-IMN, a także ich udostępnienie do międzynarodowej dystrybucji.

Beata Anna Kupczuk

Białystok 07.12.2024 r.