

RECENZJA

ROZPRAWY DOKTORSKIEJ MGR JUSTYNY KOSTRZEWEY PT.
„BADANIA NAD OPRACOWANIEM CERTYFIKOWANYCH
MATERIAŁÓW ODNIESIENIA DLA WYBRANYCH PRODUKTÓW
PRZEMYSŁU KRZEMOWEGO”

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej i Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych w ramach szkoły Doktorów PŚ pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Agaty Jakóbiak –Kolon prof. PŚ specjalisty z metod rozdzielania bliźniaczych par pierwiastków na jonitach i sorbentach różnego typu oraz analityki śladowej. Promotorem pomocniczym pracy był Pan dr inż. Tadeusz Gorewoda specjalista z syntezy i analityki certyfikowanych materiałów odniesienia.

Praca doktorska pani mgr Justyny Kostrzewy zawiera 152 strony maszynopisu oraz 252 strony załączników (załącznik 1 Statystyczna ocena wyników badań stabilności krótko oraz długoterminowej przeprowadzonych dla trzech gatunków materiałów krzemowych: pyłu krzemionkowego, krzemu i FSM, Załącznik 2. Statystyczna ocena wyników badań jednorodności przeprowadzonych dla trzech gatunków materiałów krzemowych: pyle krzemionkowym, krzemie i FSM, załącznik 3 Ocena (test Q-Dixona, ocena graficzna) wyników uzyskanych w ramach procesu charakteryzowania



materiałów przeznaczonych na CRM-y i Załącznik 4 Certyfikaty dla trzech nowych CRM-ów o symbolach Si-SF3, Si-2 i Si-FSM-4) oraz 74 dobrze dobranych odnośników literaturowych, z których 37 opublikowane jest w ciągu ostatnich dziesięciu lat. Cytowania literaturowe i dobór literatury świadczą o tym, że Doktorantka bardzo dobrze orientuje się w aktualnym stanie wiedzy dotyczącej syntezy oraz analityki certyfikowanych materiałów odniesienia ze szczególnym uwzględnieniem krzemowych certyfikowanych materiałów odniesienia. Literatura cytowana w rozprawie przekonuje o bardzo dobrym teoretycznym przygotowaniu Doktorantki i dowodzi również o Jej dojrzałości eksperymentatorskiej. Jest Ona bowiem współautorką 3 artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej (Journal of Analytical Chemistry -1, IF=1, Processes -1, IF=2.8, punktacja MNiSzW=70, X-Ray Spectrometry-1, IF=1.488, punktacja MNiSzW=70), 3 certyfikowanych materiałów odniesienia, 9 patentów i 3 zgłoszeń patentowych, 9 rozdziałów w materiałach konferencyjnych krajowych i 6 międzynarodowych oraz 19 referatów prezentowanych na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Ponadto jest współautorką 9 projektów badawczych finansowanych z państwowych i międzynarodowych programów badawczych, ponad 30 prac badawczych statutowych IMN i Łukasiewicz-IMN oraz prac zleconych z przemysłu. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka za działalność naukowo-badawczą została wyróżniona szeregiem nagród m.in. takimi jak: „Nominacja do Polskiego Godła Promocyjnego - Teraz Polska” w XXVII Edycji Konkursu dla Przedsiębiorstw Innowacyjnych, „Marka-Śląskie” 2023, 2024 w kategorii produkt, Eko Nagroda za najlepszy ekologiczny wynalazek (V, 2024), złoty medal za wynalazek 17th International Invention and Innovation Contest INTARG (V, 2024), Grand Prix



w Międzynarodowym Konkursie Wynalazków i Innowacji Prix Eiffel (2023) za projekt, Srebrny Laur Innowacyjności 2022/2023 za projekt oraz Srebrny medal za nowe materiały International Invention and Innovation Show INTARG POLAND 2018. Praca doktorska jest oparta na wynikach zawartych w 1 artykule w czasopiśmie z listy Filadelfijskiej (Processes), 3 nowych certyfikowanych materiałach odniesienia, 1 rozdziale w monografii, 7 referatach prezentowanych na konferencjach krajowych i międzynarodowych oraz 1 projekcie międzynarodowym. Doktorantka bierze również aktywny udział w prowadzeniu szkoleń z zakresu ISP-OES i XRF oraz certyfikowanych materiałów odniesienia (udział w seminarium szkoleniowym firm Bruker, Testchem, Malvern Panalytical na zaproszenie organizatorów).

Mimo, że przedstawiona rozprawa porusza szeroki wachlarz zagadnień jej czytelność jest dobra, a redakcja całości jest poprawna. Praca przygotowana jest bardzo starannie. Poszczególne rozdziały logicznie postępują po sobie z czego widać, że pod względem konstrukcyjnym była głęboko przemyślana. Także formalna strona pracy a zwłaszcza staranny sposób przedstawienia wyników i ich wnikliwa interpretacja budzą moje duże uznanie.

Temat pracy doktorskiej dotyczy ważnego z punktu aplikacyjnego zagadnienia otrzymywania nowych certyfikowanych krzemowych materiałów odniesienia.

Celem recenzowanej rozprawy było opracowanie metod wytwarzania materiałów krzemowych, charakteryzujących się odpowiednią jednorodnością oraz przeprowadzenie procedur analitycznych i atestacyjnych prowadzących do otrzymywania nowych certyfikowanych materiałów odniesienia dla trzech wybranych materiałów krzemowych: pyłu krzemionkowego, krzemu metalicznego i stopu żelazokrzemu magnezowego (FSM), a także ich wdrożenie



oraz dobór procedur, na podstawie których realizowane będą usługi analityczne w Łukasiewicz-IMN. Dodatkowo zbadane zostały alternatywne techniki przygotowania próbki takie jak technika próbki cienkowarstwowej oraz technika z dodatkiem wzorca wewnętrznego do materiałów prasowanych w formie pastylek.

Zakres badań obejmował:

- Opracowanie techniki przygotowania jednorodnych materiałów krzemowych w formie proszkowej z materiałów rzeczywistych uzyskanych od firmy ELKEM, w tym opracowanie różnych procedur mielenia i ujednorodniania dla trzech nowych materiałów, aby ostatecznie otrzymać około 50kg jednorodnego materiału;
- Opracowanie metodyki badań jednorodności wraz z jej statystyczną oceną;
- Określenie spójności pomiarowej wytworzonych materiałów;
- Matematyczne obliczenie wartości certyfikowanych i ich niepewności oraz wytworzenie dokumentacji i przygotowanie materiałów do wprowadzenia na rynek;
- Zbadanie możliwości wytworzenia materiałów kalibracyjnych dla wybranych materiałów krzemowych w skali laboratoryjnej;
- Zbadanie możliwości zastosowania techniki próbek cienkowarstwowych w analizie materiałów krzemowych metodą XRF;
- Zbadanie możliwości zastosowania techniki dodatku wzorca wewnętrznego w analizie materiałów krzemowych metodą XRF.

Całość procesów związanych z wytworzeniem nowych certyfikowanych materiałów odniesienia prowadzona była zgodnie z wymogami normy ISO 17034, co umożliwiło objęcie w/w materiałów zakresem akredytacji na



zgodność z tą normą, a to z kolei umożliwi ich wykorzystanie w laboratoriach posiadających akredytację na zgodność z normą ISO17025.

Recenzowana praca ma charakter zarówno badań podstawowych jak i przede wszystkim aplikacyjnych. Rozprawę doktorską można podzielić na dwie zasadnicze części: część pierwszą literaturową oraz część drugą eksperymentalną. Część literaturową rozprawy poprzedza spis treści, wykaz stosowanych skrótów, streszczenie w języku polskim i angielskim, krótkie wprowadzenie informujące o tematyce pracy oraz cel i zakres rozprawy. Część literaturowa rozprawy składa się z jednego rozdziału obejmującego przegląd artykułów związanych z rozwiązaniem analitycznym i materiałami odniesienia w przemyśle krzemowym. Rozdział ten dzieli się na dwa podrozdziały. Podrozdział pierwszy dotyczy metod analitycznych stosowanych w oznaczaniu składu pierwiastkowego materiałów krzemowych. Doktorantka skupiła się na trzech materiałach krzemowych takich jak: krzem metaliczny (nazwa potoczna dla materiału o zawartości min. 96% Si), FSM oraz pyle krzemionkowym. Krzem metaliczny znajduje zastosowanie do produkcji stali krzemowej (krzemowa stal elektryczna) używany do produkcji niektórych rdzeni magnetycznych takich jak np. wirniki w transformatorach i silnikach, jako środek stopowy w produkcji aluminium (aluminiumokrzemowe części samochodów są lekkie i mocniejsze niż elementy odlewane z czystego aluminium), do produkcji zmatowionej krzemionki (środek zagęszczający i osuszający), silanów (środki sprzęgające) i silikonów (uszczelniacze, smary kleje). Ponadto krzem monokrystaliczny o wysokim stopniu czystości ze względu na swoje właściwości znajduje zastosowanie m.in. w produkcji tranzystorów polowych, diod LED oraz paneli solarnych. Krzem metaliczny



stosowany m.in. do produkcji paneli solarnych oraz w elektronice musi spełniać rygorystyczne wymagania odnośnie składu chemicznego. Dlatego istotne jest dobranie odpowiedniej metody analitycznej do określenia składu pierwiastkowego tego typu materiałów.

Doktorantka omówiła przedstawione w literaturze wybrane procedury przygotowań próbek w/w materiałów do analizy. Jako jedną z metod przygotowania próbek krzemu metalicznego oraz żelazokrzemów przedstawiono procedurę przekształcania ich w tzw. perły oksoboranowe. W metodzie tej próbki są utleniające z dodatkiem LiOH, a następnie otrzymana mieszanina jest stapiana z $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, H_3BO_3 oraz LiI (środek antyadhezyjny). Wykazano, że procedura ta charakteryzuje się prostotą, łatwością i szybkością, możliwością przeprowadzenia kalibracji w oparciu o odpowiednie wzorce syntetyczne. Kolejnym sposobem przygotowania próbek krzemu metalicznego do analizy jest roztwarzanie go w mieszaninie stężonych kwasów HNO_3 i HF w wysokociśnieniowym mineralizatorze mikrofalowym, a następnie oznaczenie: Mg, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zr, P i B techniką ICP-OES. Stwierdzono, że stosując wkładki do naczyń wysokociśnieniowych zapewniające jednoczesną destylację matrycy z próbek bez ich kontaktu z roztworem kwasu możliwe jest oznaczenie: Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, Li, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Rb, Sb, Sn, Sr, Ta, V, W, Zn i Zr z granicami wykrywalności 10^{-8} – 10^{-6} %. Na podkreślenie zasługuje fakt, że określenie kilku profili metali przejściowych w krzemie jest możliwe dzięki wykryciu tylko jednego „wiodącego pierwiastka”. Stwierdzono, że oznaczanie manganu w krzemie można wykonać szybko w porównaniu do Fe, Cr i Co dla tego można go wykorzystać jako przybliżony wskaźnik poziomu stężeń także innych



pierwiastków przejściowych. Następną techniką instrumentalną, którą można wykorzystać do określenia zawartości zanieczyszczeń w krzemie metalicznym jest spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). ICP-MS wykorzystano do oznaczania 22 śladowych zanieczyszczeń w krzemie klasy solarnej po wcześniejszym roztworzeniu próbki w mieszaninie kwasów ($\text{HF} + \text{HNO}_3$) i odparowaniu matrycy. W przypadku tej metody dla zanieczyszczeń o stężeniu $250\mu\text{g}/\text{kg}$ uzyskano odzyski na poziomie 83-108% oraz granice oznaczalności do $120\text{ ng}/\text{kg}$. W kolejnej publikacji przedstawiono wyniki oznaczania zanieczyszczeń w krzemie do zastosowań fotowoltaicznych techniką spektrometrii mas ze wzbudzeniem jarzeniowym (GD-MS). Otrzymane rezultaty badań porównano z wynikami uzyskanymi technikami XRF oraz ICP-MS. Określono względne współczynniki czułości (RSF) dla zanieczyszczeń takich jak: B, Al, P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, W i Pb w matrycach krzemowych. Wykazano, że parametry wzbudzenia jarzeniowego, głównie szybkość przepływu gazu wyładowczego, wpływają na wartość RSF. W przypadku opracowanej metody osiągnięto granice wykrywalności na poziomie 1ppb lub mniej z wyjątkiem B, Al, P, Ca i Pb.

Do innej klasy analizowanych materiałów należy FSM zawierający od 3 do 42% magnezu, niewielkie ilości metali ziem rzadkich (La, Ce) oraz Ca, Al i Ti. Jest to podstawowy stop odlewniczy stosowany do produkcji żeliwa. Stop ten jest stosowany jako odtleniający i odsiarczający dodatek do stali oraz powłoka do spawania elektrycznego. Jak wynika z danych literaturowych skład chemiczny i fazowy żelazokrzemu magnezowego musi być określony, gdyż znacząco wpływa na jego właściwości. Stopy odlewnicze na jego bazie składają się głównie z faz: FeSi , $\alpha\text{-FeSi}_2$ i Mg_2Si . W artykule dotyczącym



mechanicznych właściwości w/w faz przedstawiono m.in. badania ich składu chemicznego za pomocą analizy mikrosondą elektronową (EPMA). Spośród metod stosowanych do oznaczania składu chemicznego tego typu materiałów można wymienić neutronową analizę aktywacyjną, która pozwala na dokładne oznaczenie 21 pierwiastków w próbkach żelazokrzemu. Najbardziej polecaną w literaturze techniką oznaczania zarówno składników stopowych jak i zanieczyszczeń w stopach żelazokrzemu jest XRF. W publikacji dotyczącej oznaczenia Si, P, Mn, Al, Ca i Cr w żelazokrzemie zastosowano przekształcenie go do postaci perły oksoboranowej. Próbka była wstępnie utleniana i stapiana w wysokiej temperaturze w porcelanowym tyglu z grafitem na dnie, przy zastosowaniu mieszaniny $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ z Li_2CO_3 . Następnie otrzymany stop przenoszono do tygla platynowo-złotowego w celu stopienia próbki do perły oksoboranowej, używając $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ jako topnik. Stwierdzono, że współczynniki korelacji liniowej krzywych kalibracyjnych dla oznaczonych pierwiastków były wyższe niż 0.9995. Wykazano, że w przypadku oznaczania pierwiastków śladowych (ppb) w żelazokrzemie można stosować technikę ICP-MS opartą o próbki roztworzone w mieszaninie kwasów azotowego i fluorowodorowego. Stwierdzono, że otrzymane wyniki były zgodne z wartościami odniesienia, a uzyskane granice wykrywalności wynosiły np. dla Sn- $0.03\mu\text{g/l}$ i B- $0.45\mu\text{g/l}$. RSD dla wszystkich oznaczonych pierwiastków (B, Mg, V, Co, Cr, Ni, Cu, Mo i Sn) były mniejsze niż 10% a odzyski dodanego wzorca mieściły się w zakresie od 80 do 110%. W kolejnym artykule wykazano, że skład chemiczny żelazokrzemu magnezowego może zostać określony za pomocą ICP-OES. Technika ta pozwala na oznaczenie zarówno pierwiastków stopowych jak i zanieczyszczeń. Ważnym wskaźnikiem żelazostopów jest zawartość w nich



tytanu, dlatego istotne jest dokładne i szybkie oznaczenie jego zawartości. W publikacji dotyczącej określenia zawartości śladowych ilości tytanu w FSM za pomocą ICP-OES opisano procedurę jego oznaczania. Próbki roztworzono w mieszaninie kwasów: azotowego, fluorowodorowego oraz chlorowego(VII). Po zoptymalizowaniu warunków pomiarowych otrzymano krzywą kalibracyjną o współczynniku korelacji liniowej 0.9998. Wykazano, że granica wykrywalności i granica oznaczalności tej metody wynosiła odpowiednio 0.00054% i 0.0018%, a odzysk mieścił się w granicach 99-104%.

Trzecim prezentowanym materiałem krzemowym był pył krzemionkowy. Pył krzemionkowy (mikrokrzemionka) jest to amorficzny produkt uboczny powstający podczas otrzymywania krzemu metalicznego lub żelazokrzemu oddzielony od spalin za pomocą specjalnych filtrów workowych. Dzięki tego typu filtrom, pył z powietrza powstający w procesie produkcyjnym zostaje niemal całkowicie usunięty. Mikrokrzemionka jest popularnym i szeroko stosowanym dodatkiem do betonu (poprawiającym jego wytrzymałość i zmniejszającym porowatość) oraz zapraw. Służy także do wyrobu różnego rodzaju wyrobów ceramicznych i ogniotrwałych (np. płyta gipsowa z mikrokrzemionką poprawia ognioodporność i wytrzymałość rdzenia). Ze względu, że w literaturze nie ma wielu artykułów poświęconych analizie mikrokrzemionki zaadoptowano do tego celu procedury stosowane w przypadku kwarcu. Do oznaczania składu pierwiastkowego krzemionki stosowano techniki analityczne takie jak: XRF, FAAS, ICP-OES, ICP-MS oraz TXRF (fluorescencyjna spektrometria rentgenowska całkowitego odbicia). Np. do oznaczania śladowych zawartości pierwiastków w wysokiej czystości Si lub SiO₂ zastosowano technikę TXRF. Próbkę roztwarzano w mieszaninie kwasów



azotowego i fluorowodorowego, a matrycę krzemionkową usuwano w postaci tetrafluorku krzemu. Śladowe ilości K, Ca, Ti i Fe oznaczono ilościowo metodą wzorca wewnętrznego. Wykazano, że kwarc wysokiej czystości może być analizowany za pomocą technik ICP-OES lub ICP-MS. Wstępna obróbka próbki jest procesem dwuetapowym: topnienie/roztwarzanie wodorodifluorkiem amonu i kwasem azotowym w temperaturze 200°C przez 2 godziny, a następnie odparowanie roztworu w temperaturze 250°C do sucha. Zastosowana analiza za pomocą XRD potwierdziła fakt, że krzemiany zostały przekształcone w $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3((\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6\text{NO}_3)$. Analiza termiczna TGA potwierdziła, że utworzony związek rozkłada się do lotnych produktów w temperaturze 250°C, co zapewniło całkowite usunięcie matrycy krzemowej. Następnie próbka została rozcieńczona 100 razy w celu oznaczenia Ca, Mg, Al, Rb, Ba, REE oraz innych pierwiastków śladowych. W/w procedurę zastosowano do analizy trzech certyfikowanych materiałów odniesienia a otrzymane wyniki były zgodne z wartościami certyfikowanymi, a wartości RSD% mieściły się w przedziale od 0.62 do 9.73%. Metodę tą można stosować do oznaczania pierwiastków śladowych w próbkach na bazie krzemionki o wysokiej czystości. Jej zaletą jest oszczędność czasu, mały współczynnik rozcieńczania oraz niska granica wykrywalności.

W podrozdziale drugim przedstawiono certyfikowane materiały odniesienia stosowane w przemyśle krzemowym oraz wymagania systemów jakości. Certyfikowane materiały odniesienia to najważniejsze wzorce szczególnie stosowane w laboratoriach akredytowanych. Umożliwiają one przeniesienie wartości określonej cechy pomiędzy różnymi laboratoriami. Dzięki temu możliwe jest dokładne odtworzenie określonej procedury



analitycznej w różnych ośrodkach. Wykorzystując je można dokonać oceny jakości i możliwości wprowadzenia nowej procedury analitycznej, porównania kompetencji różnych laboratoriów i różnych technik pomiarowych oraz sprawdzenie kompetencji analityków. Ponadto te materiały używane są do kalibracji, szacowania niepewności pomiarów oraz wyznaczania spójności pomiarowej. Laboratoria analityczne posiadające akredytację na zgodność z zaleceniami normy ISO 17025 są zobowiązane do wykazania spójności pomiarowej i dlatego poszukują wzorców w postaci CRM-ów. Do kontroli procedury analitycznej konieczne jest, aby certyfikowany materiał odniesienia miał formę i skład jak najbardziej zbliżony do próbek rzeczywistych. Kolejnym wymogiem bardzo ważnym ze względu na systemy jakości i certyfikacji, jest spełnienie przez producenta CRM-u też normy ISO17034. Przemysł materiałów krzemowych rozwija się dynamicznie, dlatego niedostępne są certyfikowane materiały odniesienia, które swym składem w pełni odpowiadałyby produkowanym obecnie materiałom krzemowych. Aktualnie dostępne są certyfikowane materiały krzemowe takie jak CRM-y z certyfikowaną zawartością tlenu w krzemie, 3 CRM-y metalicznego krzemu, o podobnym składzie oraz jeden dla mikrokrzemionki (NIST2696 z 7 certyfikowanymi wartościami podczas gdy niezbędna jest certyfikacja 13 pierwiastków). Podczas gdy CRM-y dla FSM-u i krzemu klasy solar nie są dostępne w handlu. Doktorantka w części literaturowej rozprawy zawarła imponujący przegląd literaturowy, który przeczytałem z uwagą i dużym zainteresowaniem.

Podsumowując można stwierdzić, że część literaturowa rozprawy stanowi dobrze przemyślaną analizę danych literaturowych. Ta część pracy ma bardzo dużą wartość jako materiał źródłowy, ponadto dobrze uzasadnia celowość



podjętych badań eksperymentalnych. Moim zdaniem część literaturowa rozprawy po uzupełnieniu ze względu na dużą wartość zarówno poznawczą jak i przede wszystkim aplikacyjną oraz aktualność tematyki powinna być opublikowana w stosownym czasopiśmie względnie monografii zagranicznej.

W ramach części eksperymentalnej rozprawy oraz prac badawczych objętych projektem SilRef opracowano 3 nowe certyfikowane materiały odniesienia dla trzech różnych gatunków materiałów krzemowych: pyłu krzemionkowego, krzemu metalicznego oraz stopu FSM-u. Dla każdego z w/w materiałów opracowano metody analityczne, które wykorzystano na poszczególnych etapach otrzymywania CRM-ów. Każda z opracowanych metod została poddana procesowi walidacji. W procesie walidacji wyznaczono parametry charakterystyczne takie jak: zakres roboczy, granica wykrywalności, granica oznaczalności, zakres liniowości i czułość metody, odzysk oraz niepewność rozszerzonej metody. Kryteria akceptacji w/w parametrów wynikały z wartości przyjętych w projekcie SilRef i planach produkcji poszczególnych materiałów. Opracowaną metodę ICP-OES wykorzystano do: wstępnej oceny składu chemicznego i jednorodności krzemu (z wyjątkiem C) i FSM-u (z wyjątkiem Fe i Si), badań stabilności krzemu (z wyjątkiem C) oraz FSM-u (z wyjątkiem Fe i Si), badania jednorodności krzemu (z wyjątkiem C) i FSM-u (z wyjątkiem Fe i Si), badań w procesie charakteryzowania krzemu (z wyjątkiem C), FSM-u (z wyjątkiem Fe i Si) oraz pyłu krzemionkowego (z wyjątkiem C i LOI). Określono warunki roztwarzania próbek krzemu metalicznego, FSM-u oraz pyłu krzemionkowego. Wybrano linie analityczne wolne od interferencji następujących pierwiastków do ich oznaczania: Fe, Ca, Al, Mn, Ti, P, Cu, Cr, Ni, B i V (w krzemie metalicznym), Mg, Al, Ca, Ce, La, Ba, Ti, Cr, Mn i P (w



żelazokrzemie magnezowym) i P, Zn, Fe, Al, Mg, Ca, Na i K (w pyłe krzemionkowym). Wyznaczono parametry walidacyjne metod przeznaczonych do wykonywania badań wstępnych, stabilności, jednorodności oraz charakteryzowania pierwiastków w/w matrycach. Opracowaną metodę fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fali (WDXRF) wykorzystano analogicznie jak przypadku ICP-OES do wstępnej oceny składu chemicznego pyłu krzemionkowego oraz FSM-u. Próbki do badań pyłu krzemionkowego przygotowano w postaci tabletek lub pereł oksoboranowych. Określono zawartość takich pierwiastków jak: Si, P, Zn, Fe, Al, Mg, Ca, Na, K, Cl i S w pyłe krzemionkowym. Walidację w/w metod przeprowadzono przy pomocy certyfikowanych materiałów odniesienia otrzymanych w ramach porównań międzylaboratoryjnych organizowanych przez firmę norweską ELKEM. Na podstawie otrzymanych wyników określono parametry walidacji metody takie jak: zakres roboczy, powtarzalność, precyzję pośrednią, poprawność oraz niepewność rozszerzoną metody. Analogicznie jak w przypadku mikrokrzemionki próbki do badań FSM-u przygotowano w postaci tabletek lub pereł oksoboranowych. Określono zawartość takich pierwiastków jak: P, Zn, Fe, Al, Mg, Ca, Na, K, Cl i S tym materiale. Walidację metod przeprowadzono przy pomocy CRM-ów NCS HC 28610 Re-Mg Alloy (pastylki) i SRM 347 (pereły oksoboranowe). CRM-y były przygotowane analogicznie jak próbki do badań. W oparciu o otrzymane wyniki określono parametry walidacyjne metod takie jak: zakres roboczy, powtarzalność, precyzję pośrednią, poprawność oraz niepewność rozszerzoną. Ponadto opracowano metodę oznaczania węgla techniką IR w krzemie metalicznym oraz pyłe krzemionkowym. Walidację tej metody przeprowadzono przy pomocy materiału



MS20A otrzymanego w ramach porównań międzylaboratoryjnych organizowanych przez firmę ELKEM. Na podkreślenie zasługują badania nad wytwarzaniem odpowiednich materiałów tzw. kandydatów na CRM-y w przypadku trzech typów materiałów takich jak pył krzemionkowy (Si-SF-3), krzem metaliczny (Si-2) oraz FSM (Si-FSM-4). Odpowiednio przygotowane materiały wyjściowe zostały dostarczone przez partnera przemysłowego firmę ELKEM. Następnie poddano je wstępnej ocenie jednorodności i składu chemicznego. W przypadku krzemu metalicznego zastosowano ICP-OES do określenia zawartości pierwiastków takich jak: Fe, Al, Ca, Ti, Cr, Ni, V, Mn, Cu, P, B oraz analizę elementarną do oznaczania węgla. W oparciu o wyznaczone wartości współczynnika zmienności CV zakwalifikowano dostarczony pył krzemionkowy i krzem metaliczny. Materiały te charakteryzowały się odpowiednią jednorodnością i składem chemicznym. Wykazano, że FSM dostarczony przez firmę ELKEM w Kanadzie zawierał zbyt niską z punktu widzenia technologicznego zawartość magnezu. Dlatego do otrzymania materiału o odpowiedniej zawartości magnezu przeprowadzono próbę zmieszania Si-FSM-2 z Si-FSM-3 w odpowiedniej proporcji. Pierwszą próbę przeprowadzono w skali laboratoryjnej mieszając 1kg próbki FSM-u o najwyższej oraz najniższej zawartości magnezu w czasie 1 godziny. Po procesie mielenia pobrano z różnych miejsc 5 próbek do badań w celu oznaczenia zawartości poszczególnych pierwiastków i jednorodności otrzymanych materiałów. Zastosowano techniki ICP-OES do oznaczania zawartości Mg, Al, Ca, Ce, La, Ba, Ti, Cr, Mn i P oraz XRF do określenia zawartości Fe i Si w tego typu materiałach. Do otrzymania większych ilości materiału przeznaczonego na CRM typu FSM, zastosowano mieszalnik typu V o maksymalnym załadunku



50kg. Do mieszalnika wprowadzono 22kg żelazokrzemu o najwyższej i 11kg FSM o najniższej zawartości magnezu. Po 11 godzinach mieszania (mieszanie 3 etapowe dwa po 4 godziny i jeden przez 3 godziny) pobrano 3 próbki z trzech skrajnych miejsc mieszalnika i przeprowadzono analizy (za pomocą ICP-OES i XRF) wyniki których pozwoliły na zaakceptowanie materiału pod względem zawartości magnezu. Interesujące byłoby stwierdzenie jak zmienia się zawartość magnezu, skład fazowy oraz jednorodność po każdym etapie mieszania. Metodę mieszania można stosować nie tylko do otrzymania materiału o określonej zawartości pierwiastka (pierwiastków) ale również do mechanochemicznej syntezy związków chemicznych. Ponadto w przypadku każdego z trzech typów materiałów krzemowych przeprowadzono badania mające na celu określenie jego tendencji do segregacji. Wykazano, że otrzymane wyniki były powtarzalne oraz zbieżne z wartościami certyfikowanymi, co pozwala na stwierdzenie, że wszystkie badane materiały nie wykazują tendencji do segregacji. Następnie określono stabilność, jednorodność oraz charakteryzowanie każdego z tych materiałów krzemowych przeznaczonych na CRM. W przypadku w/w materiałów przeprowadzono badania stabilności krótko i długo terminowej. Otrzymane wyniki oceniono statystycznie oraz określono wartości niepewności stabilności transportowej i długoterminowej. Określone wartości nie zostały uwzględnione w budżecie niepewności rozszerzonej wartości certyfikowanej, ze względu na ich pominalny udział, a opracowane materiały zostały zaklasyfikowane jako stabilne np. podczas transportu.

Do badań jednorodności wybrano 10 jednostek dla każdego z trzech w/w materiałów. Z każdej jednostki pobrano 3 próbki z różnych głębokości słoika – uzyskując 30 próbek dla każdego materiału. Na podstawie otrzymanych



wyników przeprowadzono statystyczną ich ocenę w oparciu o analizę wariacji ANOVA. Określono wartość niepewności jednorodności, która stanowi składową w budżecie niepewności rozszerzonej wartości certyfikowanej. Stwierdzono, że względna wartość niepewności jednorodności dla każdego pierwiastka o stężeniu $<1\%$ wynosiła $<15\%$, a w przypadku pierwiastków stopowych ($>1\%$) wynosiła $<5\%$, co spełnia założenia Planu Produkcji. Wykazano, że zastosowane procesy mielenia i mieszania pozwoliły na otrzymanie materiałów o uziarnieniu i jednorodności takiej jak materiały odniesienia.

Do charakteryzowania materiałów na CRM-y wykorzystane zostały przez 2-3 laboratoria Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz, laboratoria zewnętrzne krajowe oraz zagraniczne. Laboratoria te dostarczyły dla każdego pierwiastka z trzech opracowanych materiałów 6 niezależnych wyników lub 1 wynik wraz z niepewnością. Określono współczynniki zmienności dla otrzymanego zestawu wyników z danego laboratorium, przeprowadzono test Q-Dixona dla zestawu danych z danego laboratorium, a następnie w przypadku średnich wartości otrzymanych z poszczególnych laboratoriów dokonano oceny graficznej. Na podkreślenie zasługuje wyznaczenie wartości certyfikowanych 12 parametrów w krzemie metalicznym i FSM oraz 13 parametrów w pyłe krzemionkowym. Określono także wartość niepewności charakteryzowania, która została również włączona do budżetu niepewności rozszerzonej wartości certyfikowanej. Wykazano, że największy udział w budżetach niepewności wartości certyfikowanej mają niepewności wynikające z procesu charakteryzowania.



Wszystkie badania związane z opracowaniem nowych certyfikatów prowadzono zgodnie z wymaganiami normy ISO17034. Po przeprowadzonej przez PCA ocenie opracowane CRM-y krzemowe zostały włączone do zakresu akredytacji Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz-IMN o numerze certyfikatu RM006. Ponadto przeprowadzono badania nad opracowaniem nowych sposobów przygotowania materiałów krzemowych do analizy za pomocą XRF z dodatkiem wzorca wewnętrznego oraz techniką próbek cienkowarstwowych. Metodę z dodatkiem wzorca wewnętrznego (do korekt efektów matrycowych oraz uziarnienia) sprawdzano w przypadku pyłu krzemionkowego oraz FSM. Stwierdzono, że zastosowanie SrCO_3 jako wzorca wewnętrznego i wykorzystanie jego linii $K\alpha$ i $L\alpha$ do korekt matrycowych pozwala na otrzymanie bardziej precyzyjnych krzywych kalibracyjnych. Moim zdaniem Doktorantka kontynuując badania nad oznaczaniem pierwiastków śladowych w pyłe krzemionkowym powinna zastosować absorpcyjną spektrometrię atomową z atomizacją elektrotermiczną w kuwecie grafitowej (GFAAS) z użyciem dozowania zawiesiny (składającej się z mieszaniny pyłu krzemionkowego z politetrafluoroetylenem) do atomizera elektrotermicznego. Metodę tą zastosował z powodzeniem prof. R. Dobrowolski do oznaczania śladowych ilości pierwiastków takich jak: Pb, Co, Cu, Al., Fe, Ti, Ni, Cr, As, Se i Tl w handlowych próbkach żelu krzemionkowego (stosowanego w chromatografii). Technikę próbek cienkowarstwowych wykorzystano do oznaczania zawartości Fe, Ca, Mg, Al i Mn w FSM za pomocą WDXRF. Wykazano, że technika ta jest nieodpowiednia do oznaczania pierwiastków śladowych.



Rozprawę kończą opracowane szczegółowe założenia potrzebne do wdrożenia opracowanej technologii. W recenzowanej pracy Doktorantka oparła się na bardzo dużym materiale eksperymentalnym, a otrzymane wyniki przeanalizowała systematycznie i wnikliwie z dużą znajomością przedmiotu badań wyciągając trafne wnioski dotyczące otrzymywania zarówno nowych CRM-ów jak i opracowania nowych procedur analitycznych do badań ich stabilności, jednorodności i składu chemicznego.

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że otrzymane w ramach współpracy z norweska firma ELKEM nowe CRM-y zostały wdrożone do dystrybucji zarówno w kraju jak i za granicą poszerzając tym samym ofertę Łukasiewicz – IMN o nowe unikatowe w skali światowej produkty.

Uważam, że praca doktorska Pani mgr Justyny Kostrzewy jest rozprawą bardzo wartościową i stanowi cenny wkład zarówno do technologii otrzymywania certyfikowanych materiałów odniesienia jaki i do analityki śladowych ilości pierwiastków.

Reasumując przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia wymogi stawiane przez art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. (dotycząca m.in. Dziedziny nauk ścisłych i przyrodniczych, Dyscypliny naukowej: Nauki Chemiczne), przepisy wprowadzające ustawę –prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 r. z dnia 30 sierpnia 2018 r. art. 219).

Biorąc powyższe pod uwagę stawiam wniosek Radzie Dyscypliny Nauki Chemiczne PŚ o dopuszczenie Pani mgr Justyny Kostrzewy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Jednocześnie w przekonaniu o bardzo wysokiej wartości opracowanej i wdrożonej technologii otrzymywania CRM-ów popartej dorobkiem naukowym wnioskuje o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Lublin 27.11.2024

Zbigniew Hubicki
Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki



