UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

Katowice, 12.12.2024

prof. dr hab. Rafał Sitko
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice
tel. 32 359 1556
e-mail: rafal.sitko@us.edu.pl

OCENA
rozprawy doktorskiej Pani mgr Justyny Kostrzewy

pt. „Badania nad opracowaniem nowych certyfikowanych materiałów odniesienia dla wybranych produktów przemysłu krzemowego"

zrealizowanej pod kierunkiem

promotora dr hab. inż. Agaty Jakóbik-Kolon, prof. Politechniki Śląskiej
i opiekuna pomocniczego dr inż. Tadeusza Gorewody

Rozprawa doktorska Pani mgr Justyny Kostrzewy poświęcona jest opracowaniu i wytworzeniu nowych certyfikowanych materiałów odniesienia przeznaczonych głównie dla przemysłu krzemowego. Materiały certyfikowane pełnią niezwykle ważną rolę we współczesnej analityce. Obecnie trudno sobie wyobrazić funkcjonowanie laboratoriów przemysłowych i badawczych bez tych materiałów. Wykorzystywane są nie tylko w walidacji procedur analitycznych, ale również do kalibracji metod szczególnie gdy stosowane są techniki pomiarowe umożliwiające bezpośrednią analizę próbek stałych przy ich minimalnym przygotowaniu do pomiaru. Zastosowane materiały certyfikowane powinny być oczywiście zbliżone składem matrycy i zakresem stężeń analitów do badanych próbek. Stąd wciąż rosnące zapotrzebowanie na nowe materiały certyfikowane. Opracowanie i wytwarzanie nowych materiałów jest szczególnie istotne w przypadku rozwijającego się przemysłu krzemowego. Dotyczy to nie tylko produkcji materiałów budowlanych czy metalurgii żelaza, ale również bardzo dynamicznie rozwijającego się przemysłu półprzewodnikowego, w tym

wytwarzania i recyklingu paneli fotowoltaicznych. Stąd niezwykle istotne są badania podjęte przez Panią mgr Justynę Kostrzewę. Prace nad nowymi materiałami certyfikowanymi prowadzone przez doktorantkę wpisywały się w tematykę projektu „Development of reference materials for silicon industry - improvement of quality assurance" finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach funduszy Norweskich. Projekt był realizowany przez Instytut Metali Nieżelaznych w konsorcjum z norweską firmą ELKEM, światowym producentem materiałów krzemowych. Badania prowadzone przez doktorantkę w ramach doktoratu wdrożeniowego zakończyły się pełnym sukcesem czego wymiernym efektem jest wytworzenie i wprowadzenie na rynek nowych certyfikowanych materiałów odniesienia dla trzech różnych typów materiałów krzemowych.

Pracę rozpoczyna wstęp. Doktorantka omówiła tu rolę certyfikowanych materiałów odniesienia we współczesnej analityce oraz przeanalizowała aktualne zapotrzebowanie na te materiały w przemyśle krzemowym. Badania rynku wskazały m.in. na braki materiałów certyfikowanych pyłu krzemionkowego, krzemu metalicznego oraz materiałów krzemowo-żelazowych, których skład pierwiastkowy odpowiadałby dzisiejszym specyfikacjom tych produktów. Łączna liczba jednostek zainteresowanych takimi materiałami sięga niemal czterystu. Informacje przedstawione we wstępie stanowią doskonałe uzasadnienie podjętych przez doktorantkę badań oraz tło dla prezentacji celu pracy. W moim przekonaniu w tym miejscu mogłyby się również znaleźć informacje o dostępności materiałów certyfikowanych przedstawione w osobnym rozdziale V.2. Następny punkt pracy to jej cel. Został on jasno nakreślony przez doktorantkę. Towarzyszy mu również przedstawienie zakresu prowadzonych badań. Może się jedynie wydawać niepotrzebne omawianie w tym miejscu zalet technik cienkiej warstwy czy dodatku wzorca wewnętrznego. Moim zdaniem miejsce na ich bliższy opis powinno się znaleźć w części eksperymentalnej.

W przeglądzie literaturowym doktorantka zgodnie ze swoim obszarem badań skupia się na analityce krzemu metalicznego, stopów żelazokrzemu magnezowego oraz pyłu krzemionkowego. Doktorantka omówiła ich zastosowanie, metody otrzymywania oraz przede wszystkim współczesne metody analizy chemicznej. Prace są cytowane w dość nietypowy sposób poprzez każdorazowe podawanie ich pełnych tytułów. Czasami pojawiają się też drobne błędy czy braki pełnych informacji bibliograficznych (np. pozycja 41). Pomimo drobnych błędów bardzo wysoko oceniam tą część pracy. Przegląd nie jest niepotrzebnie przeładowany, obejmuje 50 aktualnych prac, a doktorantka konsekwentnie trzyma się tematyki badawczej.

Część eksperymentalną rozpoczyna bardzo ważny aspekt walidacji metod analitycznych, które były wykorzystane na różnych etapach opracowywania materiałów certyfikowanych pyłu krzemionkowego, krzemu metalicznego oraz stopu żelazokrzemu magnezowego. Doktorantka opisała tu najważniejsze parametry walidacyjne, które bezpośrednio wykorzystywała do oceny metod analitycznych opartych na pomiarze ICP-OES i WDXRF. W dalszej części pracy były one wykorzystane do wstępnej oceny składu chemicznego materiałów do produkcji CRM-ów, badania ich stabilności czy jednorodności. Technikę ICP-OES zastosowała głównie do charakterystyki krzemu i żelazokrzemu magnezowego (z wyjątkiem Fe i Si), natomiast WDXRF do charakterystyki

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

pyłu krzemionkowego i stopu żelazokrzemu magnezowego (Fe i Si). Warto, aby w tym miejscu znalazło się krótkie uzasadnienie czy komentarz dotyczący wyboru technik pomiarowych. Próbki krzemu i stopu żelazokrzemu magnezowego do pomiaru ICP-OES roztwarzano konwencjonalnie w systemie otwartym (HNO_3/HF), natomiast próbki pyłu krzemionkowego mikrofalowo. Tutaj również oczekiwałbym krótkiego komentarza dotyczącego wyboru sposobu roztwarzania czy modyfikacji procedury przy oznaczaniu boru. Próbki do pomiaru WDXRF prasowano bądź stapiano stosując różne procedury. Brakuje tutaj dokładnych informacji dotyczących mielenia próbek, prasowania czy stapiania.

Następny rozdział części eksperymentalnej stanowi już opis wytworzenia materiałów przeznaczonych do produkcji materiałów certyfikowanych. Pył krzemionkowy (Si-SF-3), krzem metaliczny (Si-2) oraz stop żelazokrzemu magnezowego (Si-FSM-4) zostały pozyskane od partnera przemysłowego, norweską firmę ELKEM. Materiały zostały wstępnie ocenione pod względem ich składu chemicznego i jednorodności. Do badań wykorzystano techniki i metody, które wcześniej opisano (m.in. ICP-OES, WDXRF). Pył krzemionkowy (Si-SF-3) i krzem metaliczny (Si-2) spełniły oczekiwania pod kątem składu chemicznego i jednorodności, natomiast stopy żelazokrzemu magnezowego nie charakteryzowały się pożądaną zawartością magnezu. Dlatego podjęto próbę zmieszania dwóch różnych materiałów w odpowiedniej proporcji. Uzyskany materiał charakteryzował się już akceptowalną zawartością magnezu jak również jednorodnością. Wszystkie materiały poddano badaniom mającym na celu ocenę ewentualnej tendencji do segregacji. Pomiary zawartości pierwiastków w górnej warstwie materiałów wytrząsanych w różnym czasie nie wykazały istotnych różnic. Poza ewentualną tendencją do segregacji niezwykle ważnym parametrem jest stabilność długo i krótkoterminowa. Stabilność długoterminowa badana była w czasie do 33 miesięcy i ma być kontynuowana aż do wyprzedania materiałów certyfikowanych. Stabilność krótkoterminową sprawdzano w odstępach kilkudniowych przechowując próbki w różnych temperaturach 40°C, 5°C oraz <0°C. Na podstawie przeprowadzonych badań i oceny statystycznej wszystkie trzy materiały uznano za stabilne w czasie. W następnym etapie oceniana była jednorodność materiałów. Rozumiem, że w tych badaniach stosowane były procedury analityczne opisane w rozdziałach 1.1.1, 1.1.2 i 1.1.3. Masy próbek w zależności od rodzaju materiału i stosowanej techniki pomiarowej mieszczą się tu zakresie od 0,1g do 4g. W certyfikatach podana jest natomiast minimalna masa próbki 0,125 g. Ponieważ uznanie materiału za jednorodny odnosi się do masy próbki, zagadnienie dotyczące minimalnej masy próbki w moim przekonaniu powinno być przedyskutowane w rozdziale 1.4. Następny etap wytwarzania materiałów certyfikowanych to badania międzylaboratoryjne. Uczestniczyły w nich laboratoria Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN oraz laboratoria zewnętrzne, polskie i zagraniczne. Po ocenie statystycznej i odrzuceniu wyników wątpliwych wyznaczono wartości certyfikowane oraz wartości niepewności rozszerzonych. Niepewność wynikająca z niejednorodności materiałów nie przekraczała 1/3 założonej niepewności rozszerzonej, a największy udział miała niepewności wynikająca z badań międzylaboratoryjnych. Po zakończonym procesie charakteryzowania i wyznaczeniu wartości certyfikowanych opracowane zostały certyfikaty oraz etykiety zgodne z wymaganiami normy ISO 17034 oraz przewodnika ISO Guide 31.

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

W ramach niniejszej pracy doktorantka podjęła również próbę wytworzenia materiałów odniesienia litego krzemu. Materiały takie są szczególnie pożądane w technikach, które umożliwiają bezpośrednią analizę próbek stałych, np. spektrometrii XRF. Próbki przygotowywano przez stapianie pierwiastków w piecu indukcyjnym z możliwością odlewania odśrodkowego stosując tygle grafitowe. Niestety kolejne próby stapiania próbek nie doprowadziły do uzyskania materiału o pożądanym składzie. Prawdopodobną przyczyną było tworzenie się węglików metali w reakcji wsadu z grafitowym tyglem. Doktorantka planuje dalsze badania w tym zakresie.

Ciekawym aspektem pracy jest zastosowanie wzorca wewnętrznego do korekcji efektów ziarnistości i techniki cienkiej warstwy do minimalizacji efektów matrycowych w pomiarze XRF. Doktorantka w pracy wyjaśnia ideę zastosowania wzorca wewnętrznego w próbkach proszkowych. W krótkim wstępie cytuje literaturę. Wydaje się tu jednak niepotrzebne sięganie do pracy dotyczącej spektrometrii TXRF gdzie zastosowanie wzorca wewnętrznego ma zupełnie inny cel niż korekcja efektów ziarnistości. Najważniejsze są jednak wyniki badań eksperymentalnych, a te wskazują na korzyści z zastosowania strontu jako wzorca wewnętrznego. Warto, aby w tym miejscu doktorantka przedstawiła pełne równanie korekcyjne. Jest oczywiste, że do korekcji stosowano natężenie promieniowania strontu. Nie wiadomo jednak czy do korekcji efektów matrycowych wykorzystywano natężenie czy stężenie pierwiastka przeszkadzającego. Czym kierowano się przy wyborze pierwiastków do korekcji efektów matrycowych, a czym przy wyborze promieniowania strontu, tzn. linii Kα, Lα, czy ich stosunku (tabele 75 i 82). Wykresy kalibracyjne przed i po korekcji są chętnie wykorzystywane do prezentacji skuteczności modelu korekcyjnego. Taki wykres przedstawiła również doktorantka (rys. 12). Nie najlepiej dobrana jest jednak skala, przez co skuteczność modelu nie jest dobrze wyeksponowana. Dodatkowego wyjaśnienia wymaga fakt, dlaczego ekstrapolacja prostej kalibracyjnej do stężenia 50% SiO_2 skutkuje natężeniem promieniowania bliskiemu zeru. Następnym etapem badań było zastosowanie techniki cienkiej warstwy do analizy stopu żelazokrzemu magnezowego. Do kalibracji doktorantka zastosowała wzorce syntetyczne sporządzone z jednopierwiastkowych roztworów podstawowych co stanowi istotną zaletę tej metody, gdy na rynku brakuje komercyjnych wzorców stałych. W badaniach doktorantka zastosowała wzorzec wewnętrzny. Doktorantka nie poświęca temu zagadnieniu wiele miejsca, ale można się domyślić, że celem zastosowania wzorca była korekcja błędów wynikających z niejednorodności masy powierzchniowej próbek, a nie korekcja efektów ziarnistości jak w analizie próbek prasowanych. Warto byłoby tu porównać wartości RMS bez i z zastosowaniem wzorca wewnętrznego (tabela 89) oraz pokazać proste kalibracyjne przed i po korekcji (rys. 15 - jednostki na osi y wskazują, że przedstawiono wyniki bez zastosowania wzorca wewnętrznego).

Rozdział VII stanowi opis prac wdrożeniowych, a więc opracowanie planów produkcji dla trzech typów materiałów krzemowych, rozdział materiałów do pojemników, opracowanie procedur analitycznych do badań stabilności, jednorodności i analizy składu chemicznego, opracowanie instrukcji dotyczącej wytwarzania materiałów kalibracyjnych dla materiałów krzemowych w skali laboratoryjnej, opracowanie instrukcji/procedur analitycznych preparatyki próbek proszkowych z wzorcem wewnętrznym i próbek cienkowarstwowych, opracowanie niezbędnej dokumentacji –

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

etykiet i certyfikatów dla wytworzonych certyfikowanych materiałów odniesienia, wdrożenie wytworzonych CRM-ów do analiz rutynowych wykonywanych w Łukasiewicz-IMN. Doktorantka prezentowała wyniki badań na konferencjach krajowych i międzynarodowych oraz opublikowała rozdział w monografii i artykuł w czasopiśmie Processes. Prace wdrożeniowe przeprowadzono zgodnie z harmonogramem zamieszczonym w Indywidualnym Planie Badawczym. Praca zakończona jest posumowaniem i wnioskami końcowymi oraz bibliografią. Towarzyszą jej obszerne załączniki, w których przedstawiono ocenę statystyczną wyników oraz gotowe certyfikaty wytworzonych materiałów.

Praca doktorska Pani mgr Justyny Kostrzewy jest dobrze zaplanowana, sposób prezentacji wyników jest jasny i czytelny. Wymienione przeze mnie wcześniej uwagi i komentarze oraz drobne uchybienia edytorskie w żadnym stopniu nie umniejszają wartości pracy. Doktorantka swobodnie posługuje się technikami spektroskopowymi i metodami statystycznymi. Opracowane procedury analityczne zwalidowała i wykazała możliwość ich zastosowania w analizie materiałów pochodzących z przemysłu krzemowego. Praca ma charakter wdrożeniowy, a jej efektem jest opracowanie i wytworzone nowych certyfikowanych materiałów odniesienia dla trzech gatunków materiałów krzemowych: krzemu (Si-2), pyłu krzemionkowego (Si-SF-3) oraz stopu FSM (Si-FSM-4). Materiały zostały wdrożone w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN do potwierdzenia jakości wykonywanych analiz oraz w firmie Elkem do kontroli własnych produktów krzemowych. Wytworzone materiały certyfikowane zostały również wprowadzone do sprzedaży.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Justyny Kostrzewy spełnia wymagania określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 ze zm.). W związku z powyższym zwracam się do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr Justyny Kostrzewy do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto biorąc pod uwagę istotę pracy wdrożeniowej, jej wysoką jakość merytoryczną oraz przede wszystkim fakt opracowania i wytworzenia nowych materiałów certyfikowanych niezwykle istotnych dla przemysłu i badań naukowych wnioskuję o jej wyróżnienie.

Podpisano odręcznie przez autora

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH