



Politechnika Wroclawska

Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej, Wydział Chemiczny

Wroclaw, 8 września 2023

dr hab. inż. Piotr Jamróz, prof. uczelni
Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska
Wybrzeże St. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wroclaw
e-mail: piotr.jamroz@pwr.edu.pl
tel. 071 320 38 07, fax 071 320 38 07

Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr inż. Jacka Anyszkiewicza,

pt. **"Metoda cienkiej
warstwy w rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej wybranych materiałów
przemysłu metali nieżelaznych"**,

zrealizowanej pod kierunkiem promotora prof. dr hab. Rafała Sitko
i promotora pomocniczego dr inż. Zofii Mzyk.

Instytut Chemii
Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

Rozprawa doktorska pana mgr inż. Jacka Anyszkiewicza dotyczy opracowania procedur oznaczania wybranych pierwiastków w materiałach (stopach) przemysłu metali nieżelaznych za pomocą fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej (XRF). Wybór tematyki badawczej jest bardzo trafny. Przemysł metali nieżelaznych (metalurgiczny) wymaga ciągłej kontroli składu pierwiastkowego na każdym etapie produkcyjnym otrzymywanych stopów oraz określenia czystości produkowanych finalnych produktów (metali, stopów). Ponieważ procesy otrzymywania stopów (lub metali) są dynamiczne, bardzo ważnym kryterium przy wyborze metody analitycznej, jest zarówno czas przygotowania próbek do pomiaru jak i czas pomiaru za pomocą odpowiedniej techniki analitycznej. Najlepiej by dobrana technika analityczna umożliwiała bezpośrednią, nieniszczącą i szybką analizę próbek, np. w formie ciał stałych, bez uciążliwego etapu przygotowania próbek. Taką techniką niewątpliwie jest spektrometria XRF. Niestety, technika ta ma też wady, tj. próbki analizowane powinny mieć jednorodny skład. Dodatkowo mogą



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wroclaw
www.pwr.edu.pl

występować interferencje pochodzące od innych składników próbek. Granice wykrywalności dla tej techniki też nie są wystarczające do oznaczania zawartości pierwiastków śladowych (na poziomie ppm-ppb). Żmudna jest też analiza próbek stałych w formie wiór i/lub granulatów. W celu uzyskania jednorodności składu takiego rodzaju próbek stałych można je mielić, przetapiać w kontrolowanych warunkach temperaturowych czy też prasować pod odpowiednim ciśnieniem w cienkie pastylki. Jednak najprostszym sposobem uzyskania jednorodności materiału badawczego pod względem składu pierwiastkowego jest przeprowadzanie próbki stałej do roztworu poprzez jej rozтворzenie na mokro, np. za pomocą stężonego kwasu azotowego. Tak uzyskane próbki ciekłe można nanosić na odpowiednie podłoża, odparowywać rozpuszczalnik, a pozostałość po odparowaniu analizować za pomocą XRF stosując metodę cienkiej warstwy.

Właśnie tej tematyki dotyczy recenzowana rozprawa doktorska. Autor opisał i opracował w rozprawie doktorskiej metodę cienkiej warstwy. Metoda ta została zastosowana do oznaczeń zawartości składników głównych i śladowych odpowiednio w stopach CuNiMn, CuP, CuPAg i w czystej miedzi za pomocą XRF. Wymagało to rozwiązania szeregu problemów analitycznych, jak np. wybór odpowiedniego podłoża na które nanoszono próbki, wybór sposobu przygotowania próbki do pomiaru, wybór sposobu kalibracji oraz wybór czasu pomiaru, itd.

Na uwagę zasługuje również fakt, że recenzowana rozprawa doktorska ma charakter aplikacyjny. Zaproponowane metody analizy próbek będzie można zastosować w przemyśle metalurgicznym zarówno do rutynowych analiz produktów (kontrola jakości) jak i do monitoringu procesu metalurgicznego.

Uwagi szczegółowe

Rozprawa doktorska (137 stron) pana Jacka Anyszkiewicza ma układ typowy dla tego rodzaju prac. Składa się z części teoretycznej (36 stron) oraz części doświadczalnej (87 stron). Proporcje pomiędzy tymi częściami są odpowiednie dla tego rodzaju prac. Dodatkowo praca zawiera streszczenie (abstrakt w języku polskim i angielskim), wstęp, cel pracy, spis cytowanej literatury oraz podsumowanie w formie wniosków.

Na początku pracy doktorskiej autor zaprezentował cele w sposób skrótowy. Wydaje mi się, że cele powinny być bardziej rozbudowane, biorąc pod uwagę analizę materiału zaprezentowanego w części eksperymentalnej jak również w samym podsumowaniu rozprawy doktorskiej.

W pierwszej części rozprawy, tj. części teoretycznej, pan Jacek Anyszkiewicz zaprezentował podstawy teoretyczne spektrometrii XRF, jej możliwości zastosowania w analizie chemicznej oraz kryterium grubości próbek, które należy

brać pod uwagę przy analizie pierwiastkowej próbek za pomocą XRF. Najciekawsza część wstępu teoretycznego dotyczy przeglądu literaturowego (cytowane 52 pozycje literaturowe), związanego z metodami przygotowania próbek cienkowarstwowych w spektrometrii XRF. Informacje zaprezentowane w tej części powinny być zebrane np. w formie tabeli, tak aby w jasny sposób przedstawić badania naukowe w tej tematyce badawczej. Szkoda, że w dalszej części pracy, tj. w części doświadczalnej, autor nie odnosi się do tych pozycji literaturowych w celu dyskusji uzyskanych wyników, np. uzyskanych parametrów analitycznych.

Następnie autor przechodzi do części eksperymentalnej. Na początku zostały zdefiniowane metody referencyjne (odniesienia), tj. metoda elektroważeniowa, metoda wagowa (ważeniowa) oraz miareczkowanie potencjometryczne odpowiednio do oznaczania zawartości Cu, Ni oraz Mn w próbkach stopów/metali. W związku z tym pojawia się pytanie - dlaczego autor wybrał klasyczne metody analizy jako referencyjne zamiast metod instrumentalnych, np. spektralnych, takich jak płomieniowa atomowa spektrometria absorpcyjna (FAAS) czy też optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES). Jakie są błędy w stosowanych metodach klasycznej analizy chemicznej ?

Następny rozdział w tej części pracy dotyczy walidacji i szacowania niepewności pomiaru. Autor opisał szczegółowo parametry walidacyjne jakie należy wyznaczyć by stwierdzić czy metoda analityczna jest odpowiednia dla zdefiniowanego zastosowania. Rozdział ten jest niewątpliwie ważny, ale powinien pojawić się w części teoretycznej.

Najważniejsze rozdziały w pracy doktorskiej dotyczą opracowania procedur analitycznych oznaczania składników głównych (rozdział 5.4) i śladowych (rozdział 5.5) odpowiednio w stopach oraz czystych metalach za pomocą spektrometrii XRF i metody cienkiej warstwy. Do oznaczeń pierwiastków autor stosował spektrometrię XRF z dyspersją długości fali (WD) oraz z dyspersją energii (ED). Jako materiały do badań wybrano stopy miedziowo-niklowo-manganowe (CuNiMn) stopy miedzi z fosforem (CuP) oraz stopy CuP ze srebrem, tj. CuAg (rozdział 5.4). Stopy te mają duże zastosowanie, np. można je stosować do wysokotemperaturowego lutowania, m.in. węglików metali, stali nierdzewnej, elementów elektronicznych. Analizowano także możliwość zastosowania spektrometrii ED XRF do oznaczania śladowych zawartości pierwiastków w miedzi o wysokiej czystości (rozdział 5.5).

Przygotowanie odpowiedniej procedury oznaczania składników głównych w stopach wymagało rozwiązania szeregu problemów naukowych, czasami bardzo żmudnych, a związanych ze sposobem przygotowania próbki do pomiaru, doborem podłoża na które nanoszono próbki, określenie warunków pomiarowych i sposobu kalibracji, wybór wzorca wewnętrznego, wybór linii, określenie efektów

matrycowych, itd. Jako procedura przygotowania próbki stałej (stopy) do pomiaru autor zaproponował roztwarzanie próbki w systemie otwartym za pomocą HNO_3 (1:1). Tak przygotowane próbki były nanoszone na odpowiednie podłoża (wybór filtra celulozowego Whatmana okazał się bardzo trafny), a następnie odparowane i analizowane z zastosowaniem WDXRF. Zastosowanie metody krzywej wzorcowej (kalibracji wielopunktowej), opartej na wzorcach syntetycznych lub materiałach odniesienia, okazał się chybiony ze względu na słabą powtarzalność. Dlatego też autor zaproponował kalibrację z użyciem wzorca wewnętrznego, co było dobrym wyborem. Jako wzorec wewnętrzny został użyty Sr w formie chemicznej węgla strontu. W tym miejscu proszę o uzupełnienie informacji: w jaki sposób nakładano próbkę ciekłą na podłoża. Czy zostało to znormalizowane na wszystkie próbki analizowane? Jak autor może wytłumaczyć (rys. 20 na str. 63, rys. 35 na str. 85) nierównomierne rozłożenie analitów na powierzchni podłoża i zwiększenie ich koncentracji na obrzeżach?

W przypadku analizy stopów Cu z P za pomocą WD XRF (str. 80), autor wspomina, że zaobserwował dużą rozbieżnością wyników uzyskanych za pomocą WD XRD i metodą wolumetryczną. Jakiego rzędu były to różnice? Jaki był błąd w metodzie wolumetrycznej. Ze względu na problemy pomiarowe, dodatkowo próbki stopów zawierających Ag, wymagały stosowania podłoży Ultra Carry.

Ostatecznie autor zaproponował procedurę analityczną oznaczeń składników śladowych (As, Bi, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) w czystej miedzi. Procedura przygotowania polegała na roztworzeniu próbki w HNO_3 , a następnie na usunięciu Cu za pomocą elektrolizy. Następnie roztwory były odparowane do stałej pozostałości w celu zateżenia oznaczanych pierwiastków śladowych. Procedura przygotowania próbek do pomiaru wydaje się być czasochłonna. Czy autor rozprawy rozważał inne metody usunięcia Cu z roztworów lub jej maskowania?

Ponieważ do oznaczeń składników śladowych w Cu stosowany był ED XRF o odpowiedniej średnicy wiązki promieniowania, podłoża na które nanoszono próbki były filtry celulozowe oraz różnego rodzaju folie.

Zaproponowane metody analityczne w rozprawie doktorskiej zostały zwalidowane. Autor wyznaczył granice wykrywalności i oznaczalności jako funkcja czasu pomiaru, precyzję pomiarową oraz budżet niepewności. Analizowane były także certyfikowane materiały odniesienia (CRM). Pozwoliło to określić poprawność opracowanych metod analizy. Bardzo ważną część pracy dotyczy także analizy efektów matrycowych.

Innym, bardzo ważnym elementem rozprawy doktorskiej, są obliczenia teoretyczne dotyczące kryterium cienkiej warstwy, tzw. kryterium Rhodesa. Pozwoliły one określić czy linie atomowe spełniają kryterium cienkiej warstwy.

Wykonane obliczenia wykazały, że próbki spełniają te kryterium, oprócz linii $K\alpha$ dla P i $L\alpha$ dla Sr.

Inne pytania/uwagi do części eksperymentalnej:

- W pracy (np. na str. 56) pojawia się często informacja o nanoszeniu cieczy w ilości Może lepszym określeniem jest zamienienie "w ilości" na „o objętości”.
- Str. 62, 115 i dalej zamiast stosować wyrażenia „zastosowano poprawkę typu *ratio*” lepiej jest użyć „stosowano kalibrację ze wzorcem wewnętrznym” lub „wyznaczono iloraz”.

Praca kończy się podsumowaniem w formie wniosków. Zostało sformułowane 8 obszernych wniosków, które trafnie określają najważniejsze wyniki uzyskane w części eksperymentalnej.

Jeżeli chodzi o źródła literaturowe (83 pozycje literaturowe) to zostały one poprawnie dobrane i cytowane. Dotyczą one w głównej mierze techniki spektrometrii XRF połączonej z metodą cienkiej warstwy, czyli tematyki pracy doktorskiej.

W pracy można znaleźć błędy stylistyczne i tzw. niefortunne sformułowania. Nie mają one żadnego wpływu na ocenę pracy doktorskiej.

Odnosząc się do treści pracy eksperymentalnej to brakuje mi porównania stosowanej metody z innymi metodami stosowanymi w XRF. Brakuje mi też odniesienie do innych techniki, standardowo stosowanych do analiz pierwiastkowych próbek. Dlatego też prosilibym o przygotowanie zestawienia najważniejszych korzyści (lub wad) stosowania ED XRF/WD XRF w różnych wariantach do analizy próbek pochodzących z przemysłu metali nieżelaznych oraz o porównanie ED XRF/WD XRF z wybranymi technikami analizy spektralnej, np. z ICP-OES, F AAS, GD-OES.

Na sam koniec warto wspomnieć, że pan mgr inż. Jacek Anyszkiewicz jest obecnie współautorem 8 publikacji z listy JCR oraz 12 pozostałych prac. Prace z listy JCR były cytowane 34 razy, a indeks Hirscha wynosi 4 (na podstawie bazy Scopus z dn. 5.09.2023). Biorąc pod uwagę etap kariery Pana Jacka Anyszkiewicz wymienione wskaźniki scientometryczne są zadawalające. Posiada także bardzo duże doświadczenie we współpracy z przemysłem (46 projektów i prac zleconych z przemysłu) oraz jest współautorem 3 patentów i 1 zgłoszenia patentowego. Obecnie jest także kierownikiem projektu LIDER – finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBR), dotyczącego opracowania, wytworzenia i atestacji nowych matrycowych certyfikowanych materiałów odniesienia dla wybranych stopów metali nieżelaznych oraz międzynarodowego projektu finansowanego w ramach Funduszy Norweskich. Pan mgr inż. Jacek Anyszkiewicz

brał także aktywny udział w konferencjach naukowych krajowych i międzynarodowych (40 w formie wykładów lub posterów).

Podsumowanie

Praca doktorska pana mgr inż. Jacka Anyszkiewicza ma charakter aplikacyjny. **Stanowi oryginalne rozwiązanie zagadnień naukowych** dotyczących opracowania procedur analitycznych oznaczania pierwiastków głównych i śladowych w próbkach stopów jak i metali czystych stosując metodę cienkiej warstwy i spektrometrii XRF. Autor podejmując się tej tematyki badawczej, musiał rozwiązać szereg problemów naukowych, dotyczących sposobu przygotowania próbek do pomiaru, sposobu kalibracji, wyboru podłoża na które nanoszono próbki analizowane, wybór wzorca wewnętrznego, dobór warunków pomiarowych, wybór linii, itd. Dodatkowo zaproponowane procedury analityczne zvalidował i wykazał ich użyteczność w analizie materiałów pochodzących z przemysłu metali nieżelaznych.

Jako **główne osiągnięcia**, pana mgr inż. Jacka Anyszkiewicza, zaprezentowane w pracy doktorskiej mogą zaliczyć:

- Opracowanie szybkich i prostych metod oznaczania głównych składników w stopach CuMnNi oraz stopach CuP i CuPAg z zastosowaniem spektrometrii WD XRF
- Opracowanie metody oznaczania składników śladowych i ultraśladowych (As, Bi, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn), stanowiących zanieczyszczenie miedzi za pomocą ED XRF
- Wykazanie nierównomiernego rozmieszczenia pierwiastków na podłożu, na które nanoszono próbki ciekłe
- Udowodnienie, stosując obliczenia teoretyczne jak i wykonując odpowiednie pomiary, że tak przygotowane próbki spełniają kryterium próbek cienkich (kryterium Rhodesa), oprócz linii $K\alpha$ P i $L\alpha$ Sr.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona przez pana mgr inż. Jacka Anyszkiewicza rozprawa doktorska pt. „Metoda cienkiej warstwy w rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej wybranych materiałów przemysłu metali nieżelaznych” spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 2003 r. z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie pana mgr inż. Jacka Anyszkiewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

8 wrzesień 2023

Piotr Jamróż