



Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej  
*Wydział Chemii,*  
Plac Marii Curie-Skłodowskiej 2  
20-031 Lublin



Tel. +48 81 537 5704

Fax: +48 81 533-33-48

e-mail: ryszard.dobrowolski@mail.umcs.pl

Prof. dr hab. Ryszard Dobrowolski  
Katedra Chemii Analitycznej

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr. inż. Jacka Anyszkiewicza**

**pt.: „Metoda cienkiej warstwy w rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej wybranych materiałów przemysłu metali nieżelaznych”**

### Uwagi wstępne

Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska (XRF) znajduje między innymi szerokie zastosowanie w analizie pierwiastkowej materiałów przemysłu metali nieżelaznych. Fakt ten wynika głównie z możliwości oznaczania tą techniką analityczną pierwiastków głównych z dość dobrą precyzją i stosunkowo niską niepewnością wyników uzyskanych przez bezpośrednią analizę badanego ciała stałego. Wraz z rozwojem metody XRF zostały wprowadzone nowe techniki pomiarowe umożliwiające oznaczanie pierwiastków także w zakresie śladowym czy wręcz ultra śladowym. Ciekawym rozwiązaniem jest wstępne przygotowanie badanej próbki w formie cienkiej warstwy umożliwiającej zminimalizowanie efektów matrycowych, przyczyniające się do znacznego obniżenia tła spektralnego i poprawy stosunku sygnału do tła. W wyniku tego rozwiązania uzyskuje się liniową zależność pomiędzy sygnałem a stężeniem/masą analitu bez konieczności stosowania metod korekcji efektów matrycowych. Należy tutaj dodać, że preparatyka wstępna związana z analizą stopów w przemyśle metali nieżelaznych jest dość trudna i może prowadzić do błędów w analizie bądź też całkowicie uniemożliwić jej wykonanie. W analizie przemysłowej istotna jest zarówno jakość uzyskanych wyników analizy jak i czas potrzebny do ich uzyskania. Dlatego też zakłady produkcyjne często decydują się na stosowanie szybkich metod analitycznych, do których zaliczana jest spektrometria XRF. Standardowa procedura analizy kontrolnej w warunkach przemysłowych prowadzona jest bezpośrednio z próbki stałej w postaci odpowiedniej kształtki, której powierzchnia poddawana analizie jest przed pomiarem odpowiednio toczona lub frezowana. Warto dodać, że istnieją jednak przypadki uzasadnione technologicznie, kiedy to do laboratorium trafiają próbki w postaci wiórowej i zastosowanie spektrometrii XRF do bezpośredniej oceny składu jest utrudnione lub wręcz niemożliwe. Z pomocą mogą przyjść inne rozwiązania, takie jak zastosowanie odpowiedniej

preparatyki próbki lub zastosowanie innej metody analitycznej. Z drugiej strony, w warunkach przemysłowych, gdzie istotnym parametrem jest krótki czas analizy i prostota procedury analitycznej, takie rozwiązania są często niemożliwe do zaakceptowania. Dla próbek wiórowych, istnieją proste sposoby przeprowadzenia ich do postaci nadającej się do analizy XRF, takie jak: mielenie próbki ze ścierniwem i prasowanie w pastylkę, przetopienie próbki do postaci litej czy też rozтворzenie próbki. Warto dodać, że każdy z tych sposobów posiada swoje wady i zalety.

W tę tematykę badawczą wpisuje się recenzowana praca doktorska mgr. inż. Jacka Anyszkiewicza wykonana pod kierownictwem prof. dr hab. Rafała Sitko i dr inż. Zofii Mzyk. Praca ma charakter doświadczalny i dotyczy bezpośredniej aplikacji przemysłowej, obejmując swoim zakresem tematykę związaną z zastosowaniem metody XRF i techniki analizy cienkiej warstwy do oznaczania zarówno pierwiastków głównych w stopach jak i pierwiastków śladowych i domieszkowych stanowiących zanieczyszczenie miedzi. Część doświadczalna pracy została wykonana głównie w Instytucie Metali Nieżelaznych Sieć Badawcza Łukasiewicz w Gliwicach, w którym to Doktorant jest zatrudniony jako główny specjalista i jest kierownikiem Laboratorium Spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii, Centrum Chemii Analitycznej. Dorobek naukowy mgr inż. Jacka Anyszkiewicza obejmuje współautorstwo 6 publikacji z zakresu chemii analitycznej opublikowanych w czasopismach z listy JRC oraz 12 artykułów opublikowanych w innych krajowych i zagranicznych czasopismach i materiałach o charakterze monografii. Większość z tych prac dotyczy badania stopów z zastosowaniem metody XRF, jest więc tematycznie związana z problemami jakie zostały podjęte w recenzowanej pracy doktorskiej. Doktorant jest także współautorem 4 patentów, dotyczących wytwarzania certyfikowanych materiałów odniesienia. Sześciokrotnie wygłaszał ustne komunikaty na konferencjach zagranicznych z tematyki dotyczącej rozwoju metody XRF w zastosowaniach analityki przemysłowej. Współpraca podjęta przez Doktoranta z Promotorem - prof. dr hab. Rafałem Sitko, specjalistą w zakresie analityki i technik XRF, zaowocowała rozwiązaniem wielu problemów analitycznych nakreślonych tematem pracy doktorskiej i praktycznym opracowaniu trzech procedur analitycznych oznaczania pierwiastków głównych i śladowych w wybranych materiałach pochodzących z przemysłu metali nieżelaznych.

## **Dobór tematu, zakres i cel pracy**

Dobór tematu pracy doktorskiej miał charakter zarówno poznawczy jak i w dużym stopniu utylitarny. Zastosowanie metody XRF w rozwiązywaniu problemów natury analitycznej dotyczących charakterystyki materiałów pochodzących z przemysłu metali nieżelaznych nie jest proste. Najczęściej spotykane są tam problemy związane z występowaniem silnych efektów

matrycowych podczas pomiarów, problemy związane z kalibracją stosowanej techniki pomiarowej oraz osiągnięciem wystarczającej wartości pewnych parametrów analitycznych np. granicy oznaczalności pierwiastków śladowych i domieszkowych stanowiących zanieczyszczenie głównych składników a wpływających na jakość badanych materiałów. Często szybko uzyskana informacja o składzie pierwiastkowym wytwarzanego materiału przemysłowego skutkuje zmianą ilościową i jakościową składników wsadowych, aby uzyskać materiał końcowy o pożądanych parametrach. Dlatego też powinna być zapewniona odpowiednia jakość otrzymywanych wyników, uzyskiwana dzięki zastosowaniu zwalidowanych procedur analitycznych, oraz użyciu certyfikowanych materiałów odniesienia pochodzących z przemysłu metali nieżelaznych.

Badania, jakie podjął Doktorant, dotyczyły opracowania nowych procedur analitycznych oznaczania, przy zastosowaniu metody XRF, pierwiastków głównych i śladowych w wybranych materiałach pochodzących z przemysłu metali nieżelaznych. Próbki przygotowywano w postaci cienkiej warstwy, aby możliwe było zminimalizowanie silnych efektów matrycowych. W obszarze badanych materiałów opracowano metody oznaczania głównych składników stopów CuMnNi oraz stopów miedzi fosforowej CuP i miedzi fosforowej z dodatkiem srebra CuPAg. Roztworzone próbki nanoszono na odpowiednio dobrane podłoże, które po wysuszeniu analizowano techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją długości fal (WDXRF). Kalibrację przeprowadzono z wykorzystaniem materiałów odniesienia (stopy CuMnNi) oraz próbek syntetycznych (stopy CuPAg). Opracowano także metodę oznaczania pierwiastków śladowych i domieszkowych, stanowiących zanieczyszczenie miedzi. Miedź, będącą matrycą, usuwano elektrolitycznie, a pozostałe pierwiastki zatężano i nanoszono na folię Mylar. Powstała w ten sposób próbka cienkowarstwowa analizowana była techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF). W tym przypadku do kalibracji zastosowano próbki syntetyczne. Podjęte przez Doktoranta zakres badań uważam za uzasadniony i istotny, szczególnie z aplikacyjnego punktu widzenia.

Uważam, że zakres zaplanowanych i przeprowadzonych w pracy badań pozwolił na realizację postanowionego celu, a tezy pracy zostały właściwie sformułowane.

## **Konstrukcja pracy**

Praca liczy 137 stron, 67 tabel, 92 rysunki i 83 pozycje literaturowych. Dysertacja podzielona jest na dwie główne części: część literaturową i część eksperymentalną. Część literaturową pracy poprzedza stronicowe streszczenie w języku polskim, a także w języku angielskim, w którym Autor podsumował najważniejsze osiągnięcia. Dalej następuje jednostronicowy wstęp i cel pracy. Cel pracy zwykle jest zamieszczany po części literaturowej, co ma swoje uzasadnienie

metodyczne, gdyż Czytelnik jest już wprowadzony w aktualny stan badań, który jest przedmiotem dysertacji.

Cytowana w pracy literatura jest raczej skromna i ściśle związana z zakresem tematycznym pracy doktorskiej, ponad 47% cytowań to prace, które ukazały się po roku 2010, silnie zaznaczona jest aktywność naukowa grupy badawczej promotora, co oddaje wiernie jej pozycję naukową, którą można z powodzeniem nazwać „Polską Szkołą XRF”.

Część literaturowa została podzielona na siedem podrozdziałów. W poszczególnych podrozdziałach Autor przedstawił w sposób zwięzły zasady pomiaru metodą XRF, charakterystykę promieniowania rentgenowskiego, jego oddziaływanie z materią oraz podstawy występowania w pomiarach efektów matrycowych, cechy określające natężenie promieniowania fluorescencyjnego, zasady ilościowej analizy XRF oraz metody przygotowania próbek do pomiarów cienkowarstwowych. Uważam, że zakres i forma rozważań dotyczących obecnego stanu badań nad metodą XRF jest wyczerpująca, logicznie przedstawiona, wprowadzając Czytelnika w meandry dobrej praktyki laboratoryjnej z zastosowaniem metody XRF z silnym zaznaczeniem efektów fizykochemicznych i kompletnym opisem teoretycznym, łącznie z objaśnieniem warunków występowania efektu Augera. W zakresie analizy dostępnych danych literaturowych Autor najwięcej uwagi poświęcił metodom przygotowania do pomiarów XRF próbek cienkowarstwowych. Spośród różnych metod prowadzących do uzyskania cienkiej warstwy pomiarowej Doktorant scharakteryzował następujące podejścia: nanoszenie roztworów na podłoże i odparowanie rozpuszczalnika, ekstrakcję w układzie ciecz-ciecz i nanoszenie fazy organicznej na podłoże i następnie odparowanie rozpuszczalnika, współstrącanie lub adsorpcję śladowych ilości jonów metali i osadzanie nośnika/adsorbentu po adsorpcji na filtrze, stosowanie membran chelatujących lub jonowymiennych do adsorpcji śladowych ilości jonów metali z roztworów oraz osadzanie na filtrach pyłów zawieszonych w powietrzu lub próbek proszkowych rozproszonych w wodzie. Z perspektywy powtarzalności i odtwarzalności procedury formowania cienkiej warstwy wiele uwagi poświęcił Autor podłożu, na którym jest formowana cienka warstwa. Ustalił, że podłoże to powinno spełniać następujące warunki brzegowe: nie zawierać analitów znajdujących się w badanych próbkach, charakteryzować się niskim tłem (co szczególnie istotne w przypadku oznaczania śladowych i ultra śladowych ilości pierwiastków), umożliwiać jednorodny rozkład składników próbki po zateżeniu/wzbogaceniu oznaczanych analitów, być trwałe i nie ulegać zmianie podczas pomiaru XRF, szczególnie gdy stosowana jest lampa rentgenowska o dużej mocy. Doktorant zwraca także uwagę na sposób nanoszenia badanych próbek na podłoże, jako źródło niepewności w wykonywanych pomiarach.

Część doświadczalna pracy doktorskiej mgr inż. Jacka Anyszkiewicza, zawarta na str. 41-129, podzielona jest na cztery podrozdziały. Jest ona bardziej obszerna od części literaturowej.

W części doświadczalnej Autor zamieścił 65 tabel i 80 rysunków. Układ części doświadczalnej pracy jest typowy dla dysertacji w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych. Porządek ten jest nieco zaburzony poprzez wprowadzenie za podrozdziałem Aparatura i odczynniki opisu metod referencyjnych oraz przedstawienie głównych parametrów walidacji i sposobu szacowania niepewności, jako wyodrębnionych podrozdziałów w części doświadczalnej dysertacji. Według mnie, podrozdział dotyczący walidacji i szacowania niepewności pomiarów nie zawiera danych doświadczalnych i z powodzeniem mógł być zamieszczony w części literaturowej lub też powinien być włączony integralnie jak sposób postępowania do oceny opracowanych procedur analitycznych w części doświadczalnej. Taki układ byłby bardziej przyjazny dla Czytelnika pracy. Podrozdziały dotyczące opracowania procedur analitycznych oznaczania składników głównych w badanych stopach zawierają zestawienia wyników dla wykonanych pomiarów, kalibracji w różnych układach oraz oceny uzyskanych wyników w kontekście ich jakości i ograniczeń wynikających z zastosowanej procedury analitycznej. Ocena poprawności uzyskanych wyników (według znowelizowanej normy 17025, ocena ważności uzyskanych wyników) jest właściwa, ale dotyczy w większości badanych przypadków oceny statystycznej, bez szacowania wkładu w niepewność rozszerzoną innych, niestatystycznych źródeł niepewności. Będę oczekiwał na wyjaśnienia w tej kwestii podczas obrony pracy doktorskiej. Przeprowadzenie kompleksowej oceny źródeł niepewności wraz z wyznaczeniem budżetu niepewności mogłoby być pomocne przy optymalizacji opracowanych procedur analitycznych. Bardzo doceniam fakt, że Autor w opracowaniach procedur analitycznych wiele uwagi poświęcił problemom występujących efektów matrycowych i ich minimalizacji, dogłębnie poznając przyczyny i naturę tych efektów. W podrozdziale końcowym części doświadczalnej Doktorant przedstawił opracowaną procedurę oznaczania wybranych pierwiastków śladowych metodą XRF, w miedzi wysokiej czystości. Procedura ta obejmuje elektrolityczne usunięcie matrycy a następnie wzbogacenie analitów poprzez odparowanie roztworu powstałego po elektrolizie i jego depozycję na odpowiednio dobranym podłożu, którym ostatecznie była folia Mylar, dla której uzyskano niskie tło spektralne i brak zanieczyszczeń oznaczanymi analitami. Konieczne było jednak wydłużenie czasu zbierania sygnałów analitycznych aż do 40 minut prowadząc pomiary w atmosferze helu.

Rozprawę kończy dwustronicowe podsumowanie zawierające wnioski końcowe, w którym to Autor zebrał najważniejsze osiągnięcia badawcze, jakie uzyskał w ramach zakresu prac objętych dysertacją.

## **Uwagi krytyczne i dyskusyjne**

W mojej ocenie praca doktorska napisana jest dobrym i komunikatywnym językiem, chociaż Autor nie ustrzegł się kilku sformułowań niepoprawnych typu: „akceptowalny poziom precyzji pomiaru”, „błąd względny dla miedzi”, „słupki błędów”, „badania poprawności niklu”, czy też nazwa „metoda wolumetryczna” także opisanie zawartości Cu wyrażonej w % słowem „Reszta”. Mam zastrzeżenia do statystycznej prezentacji wyników pomiarów, które są najczęściej podawane wraz z odchyleniem standardowym, przy czym nie jest pewne, czego dotyczy odchylenie standardowe. Jest oczywiste, że większość powyższych uwag nie ma istotnego wpływu na ocenę wartości merytorycznej wyników pracy uzyskanych przez Doktoranta, ma natomiast wpływ na komfort Czytelnika, a także dostosowanie się do obowiązujących reguł metrologii chemicznej i zalecanych w przewodnikach sposobów wyrażania parametrów analitycznych typu LOD, LOQ czy też liczby miejsc znaczących przy podawaniu niepewności rozszerzonej.

## **Wniosek:**

Stwierdzam, że praca doktorska mgr. inż. Jacka Anyszkiewicza posiada wiele elementów nowości naukowej, opracowano trzy procedury oznaczania głównych składników stopów CuMnNi oraz stopów miedzi fosforowej CuP i miedzi fosforowej z dodatkiem srebra CuPAg z wykorzystaniem techniki WDXRF. Opracowano także metodę oznaczania pierwiastków śladowych i domieszkowych, stanowiących zanieczyszczenie miedzi, z zastosowaniem techniki EDXRF. Zastosowanie cienkiej warstwy w pomiarach metodą XRF pozwoliło znacznie obniżyć tło spektralne i poprawić stosunek sygnału do tła, co ma szczególne znaczenie w oznaczaniu pierwiastków śladowych. Odpowiednie przygotowanie układów pomiarowych w cienkiej warstwie doprowadziło do minimalizacji efektów matrycowych, będących jednym z głównych źródeł niepewności pomiarów metodą XRF uzyskując liniową zależność pomiędzy sygnałem a stężeniem/masą analitu bez konieczności stosowania metod korekcji efektów matrycowych. Przeprowadzono częściową walidację opracowanych procedur analitycznych, które mogą być z powodzeniem wykorzystane w szerszej praktyce analitycznej po przeprowadzeniu pełnej walidacji.

Przedstawiona w pracy metodyka badań nie budzi zastrzeżeń, a sposób prezentacji wyników jest jasny i czytelny, zaś ich interpretacja wskazuje na to, że mgr inż. Jacek Anyszkiewicz w oparciu o posiadaną wiedzę potrafi analizować kompetentnie i logicznie uzyskane wyniki. Występujące w pracy uchybienia edytorskie nie umniejszają wartości pracy.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr inż. Jacka Anyszkiewicza całkowicie spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone

w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z 14 marca 2003 r.). W związku z powyższym zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Chemii Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgra inż. Jacka Anyszkiewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lublin, 2023-09-15

