



**Recenzja pracy doktorskiej  
Pana mgr Mateusza Pęgiera**

**p.t. WYKORZYSTANIE TECHNIKI EKSTRAKЦИИ DO FAZY STAŁEJ  
DO WYDZIELANIA I ZATEŻANIA JONÓW SKANDU**

przygotowanej pod promotorską opieką Pani  
**prof. dr hab. Krystyny Pyrzyńskiej**

**praca została wykonana na  
Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego**

Praca ma klasyczny układ - liczy 142 strony, zawiera 43 rysunki, 27 tabel i 222 odsyłacze do pozycji literaturowych. Do tekstu pracy, na początku, autor zamieścił streszczenia w języku polskim i angielskim, a także stosowane akronimy, zaś na końcu dołączył spisy rysunków i tabel – dalsze 3 strony. Całość kończy dorobek publikacyjny z udziałem Pana mgr Mateusza Pęgiera (w sumie 10 pozycji).

Wydział Chemii

Już we wstępie do pracy doktorant określił jej cel, co, z jednej strony, ułatwia ocenę zagadnień omawianych w części literaturowej, z drugiej zaś zaburza płynne przejście do badań własnych.

W literaturowej części pracy na 44 stronach (strony 12-56) w sześciu rozdziałach autor pracy omówił:

- historię odkrycia skandiu oraz jego właściwości fizyczne i chemiczne,
- występowanie skandiu z podkreśleniem jego „rzadkości” i stąd dalszych problemów z oznaczaniem i wykorzystaniem,
- techniki wydzielenia dla celów przemysłowych,
- wydzielenie z materiałów środowiskowych
- i, na zakończenie, metody i techniki oznaczania skandiu.

Ta część jest imponująca, przygotowana bardzo starannie i pięknie od strony graficznej. Jednak będąc w roli recenzenta miałbym kilka uwag i pytań:

1. Podstawowa uwaga to uwaga językowa, która dotyczy niestety całej pracy obniżając jej ocenę. Pan Pęgier nagminnie stosuje w miejscach gdzie powinno być ‘mały’ słowo **niski**, a tam gdzie powinno być ‘duży’ słowo **wysoki**. To nie są synonimy - **niski** lub **wysoki** może być poziom danej wartości. Podobnie jest z terminami ‘stężenie’ – zawartość. **Zawartość** dopiero przeliczona na masę lub objętość obiektu dale stężenie, ale sama w sobie stężeniem nie jest.
2. Kolejny nieprawidłowy zwrot „kinetyka sorpcji Sc była dużo szybsza” – powinno być „sorpcja była dużo szybsza” – kinetyka to badanie i opis przebiegu procesu/reakcji.

Teraz już kilka pomniejszych ale konkretnych uwag:

3. Zamieszczone w rozdziale 1 zdjęcie skandiu pochodzi w Wikipedii i należałoby dać odsyłacz do tej strony - <https://pl.wikipedia.org/wiki/Skand>.
4. Strona 17; zapis  $LK=3-10$ , jest niezbyt szczęśliwy. LK od 3 do 10.
5. Strona 18, błąd w zapisie  $Sc(OH_2)^+$ ,
6. Strona 28, skrót myślowy – co to są „lampy o dużej intensywności” – czego?
7. Strona 32, powinno być „bifluorku **amonu**”
8. Strona 40, zamiast „kilku jonów REE” powinno być „kilku rodzajów jonów”

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



9. W kilku dalszych miejscach kłania się gramatyka, układ zdania, stosowanie w zdaniu różnych form pasywnych czy raz liczby pojedynczej, a raz mnogiej.
10. Zamieszczone w rozdziale 6 w tabeli 1 „Granice wykrywalności” to raczej zakresy robocze patrząc na ich rozpiętość.
11. Strona 51, jest niespójność danych – maksimum absorbancji raz jest przy 517 nm a drugi raz przy 614 nm.

Badania własne – tu nazwane „Część eksperymentalna” rozpoczynają się od strony 58 opisem stosowanych odczynników, aparatury pomiarowej i pomocniczej.

1. W rozdziale 8.1 tu też pojawiają nie nieścisłości. Zaprezentowane wykresy opisano jako dla linii **rezonansowych**. Linia rezonansowa jest tylko jedna bo to wynika z jej definicji. Będę oczekiwał od doktoranta przytoczenia tej definicji.
2. Podana definicja „granicy wykrywalności” jest nieścisła – pomiar to nie to samo co wynik oznaczenia – wykorzystując wyniki **pomiarów** należy podzielić SD przez czułość. Prościej jest wykorzystać wyniki oznaczeń.
3. W technice emisyjnej np. ICP-OES przyjęte podawanie długości fal w nm z dokładnością do 3 miejsca po przecinku, gdyż w obrębie 0,1 nm może ich być kilka.
4. Linie podane w tabeli 4 to nie są linie rezonansowe – to w tym przypadku są linie jonowe skandu.
5. Forma wykresu (rys.12) jest nieco dziwna jak dla prezentacji efektu zmiennej o charakterze ciągłym, a interpretacja dla linii 424,6 nm jest tylko nieco innym zapisem interpretacji dla linii 361,3 nm.
6. W rozdziale 8.2 na rys 13 jest błąd w opisie osi stężeń – powinno być „ $\mu\text{g/L}$ ”. Pytanie jest jednak po co wyznaczano funkcję kalibracyjną w tak szerokim zakresie stężeń, skoro oznaczano skand na poziomach 0,5; 2,5  $\mu\text{g/L}$ .
7. Strona 63, Ostatni akapit jest niejasny. Jeżeli zastosowano zmienne stężenia wapnia w pewnym zakresie, to dlaczego uśredniono wyniki – tak nie wolno.
8. W rozdziale 9 mamy duży fragment będący powtórzeniem części literaturowej.
9. Strona 67. Jaki sens ma w tym miejscu zdanie zaczynające się od słów „Węgiel aktywny modyfikowany.....”. Czy jest korelacja między Pb(II) i Sc(III) ? ta sama strona niżej. Jaki jest sens (Wyższe wartości pH nie były badane....)?
10. Niewłaściwa skala wykresu (rys. 15). Opis pod rysunkiem jest niespójny z wykresem – w mojej ocenie to jakieś 0,1 %.
11. W tytule rozdziału 9.1.1 słowo „dynamicznych” jest nieszczęśliwe. Wytrząsanie stosowane w poprzednim rozdziale było dynamiczne – raczej w warunkach „przepływowych”
12. W rozdziale 9.1.2 przy preparatyce kolumn powinien być spójnik „lub” bo stosowano albo Chelex 100 albo XAD-2.
13. Strona 72, Wniosek sformułowany w ostatnim akapicie jest nieuzasadniony – sprzeczny z sorpcją przy pH 4 i 4,5.
14. Rozdział 9.1.3 Tabela 11. Zawartość ostatnie kolumny trudno nazwać odzyskiem. Nie można sumować tego co było w przesączu bo to część niezasorbowana, z tym co w eluencie.
15. Rys. 17. Wykres wskazuje na wystarczającą pojemność sorpcyjną i lepszą retencję w buforze mrówczanowym. Statystycznie nie ma różnic pomiędzy 5-15 mg/g.
16. Strona 74, Określenie błędne – powtórzenia nie służą do eliminowania „błędów grubych”. Powtórzenia pozwalają tylko oszacować precyzję.



17. Rozdział 9.1. Termin „tlenek grafenu (GO)” choć jest szeroko stosowany, jest w mojej ocenie dyskusyjny i chciałbym uzyskać opinię doktoranta.
18. Ten sam rozdział, w opisie „Morfologii powierzchni” – morfologię się obrazuje lub bada, a nie wykonuje.
19. W rozdziale 9.2.2. Powinno być „w warunkach stacjonarnych”, a nie w warunkach statycznych.
20. Strona 79 w drugim akapicie powinno być „Na pozorny wzrost sorpcji.... Słowo „pozorny pojawia się gdzieś dalej, ale już tu powinno być. Do kolejnego akapitu jest pytanie: czy bez sorbentu wodorotlenki będą się wytrącać czy nie? czy sorbent indukuje ten proces? I na koniec uwaga – tu nie badano wpływu na specjację.
21. Strona 80-81 i wykres (rys.21) te badania to jednak jest tylko ocena wpływu pH na wytrącanie osadu. Gdyby spróbowano uzyskać bufory z danych składników w szerszym zakresie pH, można by dyskutować badaną tezę. Zakresy te powinny zachodzić na siebie.
22. Rozdział 9.2.3 opisane są w tym rozdziale badania prowadzące do oceny sorpcji i dalej do wyznaczenia pojemności sorpcyjnej. Pojemność sorpcyjną wyznacza się po osiągnięciu plateau - maksymalnej sorpcji. Parametr ten nie może zależeć od stężenia podawanego z roztworem składnika, bo w przeciwnym razie nie dałoby się tego parametru porównywać – ile byłoby stężeń tyle pojemności sorpcyjnych. W mojej ocenie tylko dla AC-COOH i Chelex-u 100 osiągnięto dla pH 2 plateau, a dla pH 4 tylko dla AC-COOH. Należałoby bądź zmniejszyć do badań masę sorbentu, bądź zastosować większe stężenia początkowe.
23. W rozdziale 9.2.5 opisane są badania nad kinetyką sorpcji – parametr ten powinien raczej być badany przed badaniami opisanymi w 9.2.2, czy 9.2.3., wygląda bowiem, że już ok 30 minut kontaktu faz zapewnia osiągnięcie równowagi sorpcji (we wspomnianych badaniach stosowano 4 godz.).
24. W tym rozdziale pojawia się również pomylenie pojęć „kinetyka” z „szybkością” – nie ma „lepszej kinetyki”. Ten błąd pojawia się w wielu dalszych rozdziałach poświęconych temu zagadnieniu. Niemniej poza terminologią, rozdziały poświęcone kinetyce podobają mi się najbardziej.
25. W rozdziale 9.2.6. zamiast „o objętości 1000  $\mu$ L” powinno być „o pojemności 1000  $\mu$ L” – to terminy podstawowe i tu zapytam doktoranta jak wyznaczyć te parametry.
26. Ten sam rozdział, zamiast „oraz” powinno być „lub”
27. Ten sam rozdział, Co do badań w trybie przepływowym mam uwagę i pytanie - zaprezentowano bowiem klasyczny układ do SPE. Czy w technice przepływowej nie sprawdzono układu z zaworem, umożliwiającego zmianę kierunku przepływu, a tym samym zmniejszenia blokowania się kolumny, zapewniającego szereg dalszych zalet – jakich?
28. Ten sam rozdział, strona 92 – kilka niejasności  
Druga linia: Niejasne - czego sorpcję - chyba kondycjonowanie kolumny?  
Trzecia linia: dlaczego stosowano tylko 1 mL/min, skoro kolumna tolerowała do 15 - czy badano wpływ szybkości podawania próbki/eluenta na efektywność procesów sorpcji/elucji?  
Stosując opisany sposób tracono efekt zateżenia  
Od badań opisanych w ostatnim akapicie należało rozpocząć.
29. W 9.2.7 to co zamieszczono w tabeli 18 jako „Sumaryczny odzysk” nie można nazwać odzyskiem – to po prostu „bilans”.
30. Strona 95 ostatni akapit – składnia zdania.



31. Rozdział 9.2.8 został napisany w sposób niejasny, co dodatkowo przy błędach w jednostkach sprawia że jest on całkowicie niezrozumiały, a powinien to być jeden z najważniejszych rozdziałów pracy.
32. Podany na stronie 98 w ostatnim zdaniu współczynnik zaťažania „25” należy traktować jako teoretyczny wynikający ze stosunku objętości roztworów. W innym miejscu podano nawet współczynnik zaťažania „250” – o tym warto podyskutować.
33. Bardzo ciekawe są badania i zastosowania sorbentów o właściwościach magnetycznych choć i tu w części badań własnych można by już pominąć aspekty omówione w części literaturowej (str. 102, 103).
34. W rozdziale 9.3.2 opis procedury badania jest niejasny.  
Jeżeli oznaczano skand w roztworze po usunięciu sorbentu, to oznaczano ułamek niezadsorbowanego Sc, czyli wniosek (str. 109) powinien być odwrotny. I konsekwentnie dalej str. 113.
35. Czterokrotne powtórzenie cyklu sorpcja-wywywanie to za mało aby ocenić trwałość sorbentu i ewentualne zastosowanie – to za mało aby zrobić kalibrację i oznaczanie z wykorzystaniem tej samej kolumny.
36. Wyniki i wniosek dla żelaza (tabela 26) wskazują, że preparatyka sorbentu (opisana na str. 110) nie zapewnia całkowitego usunięcia żelaza nie pokrytego warstwą węgla - jest niewystarczająca.
37. Podsumowanie tej części badań zawarte jest w rozdziale 9.3.9.  
Tu obok szeregu cennych uwag pojawia się wątpliwy wniosek zawarty w ostatnim akapicie.

Rozprawa doktorska zakończona jest rozdziałem 10 „Wnioski końcowe”. Jest to jednak bardziej podsumowanie niż wnioski.

Istotne osiągnięcie pracy można podzielić na dwie grupy:

1. przebadanie pod kątem selektywnej sorpcji skandu kilku grup sorbentów o zróżnicowanych charakterystykach i podstawach ich selektywności: handlowo dostępnych sorbentów Dowex 1x4 i XAD-2 modyfikowanych oranżem ksylenowym, sorbentów węglowych – utlenionego grafenu, węgla aktywnego i nanorurek węglowych oraz sorbentów o rdzeniu magnetycznym pokrytym bądź krzemionką bądź węglem modyfikowanymi moryną.
2. Wyznaczenie parametrów fizykochemicznych badanych sorbentów, wpływu różnych czynników na przebieg sorpcji/elucji, selektywność, wyznaczenie równań kinetycznych i określenie mechanizmów sorpcji.

Rozprawa jest bardzo szeroka i na wyróżnienie zasługuje tu też wielowątkowe omówienie na podstawie literatury zagadnień rzutujących na poruszane w badaniach własnych zagadnienie. Ta część jest wręcz imponująca.

Pomimo przedstawionych licznych uwag krytycznych dotyczących redakcji tekstu i stosowanych terminów przedstawiona do recenzji praca jest merytorycznie bardzo dobra i spełnia wymagania wymienione w art. 13 Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule z zakresu sztuki z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi modyfikacjami.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

W związku z powyższym składam wniosek do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pana mgr Mateusza Pęgiera do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Poszczególne części pracy zostały opublikowane w 4 artykułach w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej – Pan Mateusz Pęgier jest w tych publikacjach jednym z trzech autorów. Pan mgr Mateusz Pęgier jest też współautorem 6 dalszych opracowań w tym jednego w Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, i pozostałych w wydawnictwach o obiegu krajowym,



Dr hab. Stanisław Walas, prof. UJ

Kraków, 28 Lipca 2020 r



UNIwersytet  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl