

## RECENZJA

### rozprawy doktorskiej mgra Mateusza PĘGIERA

pt.: „ Wykorzystanie techniki ekstrakcji do fazy stałej do wydzielania i zateżenia jonów skandu”.

### Uwagi wstępne

Zainteresowanie skandem, technologią jego pozyskiwania w kontekście jego unikalnych właściwości chemicznych i technologicznych jest przedmiotem badań prowadzonych intensywnie w wielu ośrodkach naukowych. Ostatnie doniesienia o możliwości zastosowania jego nuklidów w diagnostyce medycznej, w tym głównie z wykorzystaniem pozytonowej tomografii emisyjnej, przyspieszyły tempo badań z zakresie wytwarzania radionuklidów skandu oraz ich oddzielenia od składników matrycowych. Skand i jego związki chemiczne pozyskiwane są głównie z odpadów po produkcji lantanowców, uranu, glinu, wolframu, tytanu tantalum czy też niobu. Zastosowanie nowych technologii pozyskiwania (np. bioługowania) skandu, ukierunkowanych głównie na zysk przedsiębiorstwa, niesie za sobą ryzyko niekontrolowanego uwalniania skandu i jego związków do środowiska stwarzając dodatkowe zagrożenie dla zdrowia ludzi. Aby ocenić stopień zagrożenia konieczne jest opracowanie nowych metod oznaczania skandu w poszczególnych składniach ekosystemu. Ze względu na niski poziom zawartości skandu w badanych próbkach konieczne jest zastosowanie etapu jego wzbogacania/rozdzielania od składników matrycowych w stosowanych procedurach analitycznych .

W tę tematykę badawczą wpisuje się recenzowana praca doktorska mgra Mateusza PĘGIERA wykonana pod kierownictwem prof. dr hab. Krystyny Pyrzyńskiej. Praca ma charakter doświadczalny, obejmując swoim zakresem tematykę z obszaru syntezy, charakterystyki i zastosowania nowych nanomateriałów do wzbogacania i wydzielania skandu z próbek różnego pochodzenia z zastosowaniem techniki ekstrakcji do fazy stałej. Część doświadczalna pracy została wykonana głównie na Wydziale Chemii oraz Środowiskowego Laboratorium Ciężkich Jonów Uniwersytetu Warszawskiego. Oznaczanie skandu techniką ICP-

OES prowadzono w Instytucie Badawczym Leśnictwa. Dorobek naukowy i bogata wiedza Promotora sprawiła, że jest cenionym i uznanym w skali światowej autorytetem w zakresie syntezy, charakterystyki i zastosowań nanomateriałów w analityce pierwiastków śladowych a jej prace są publikowane i cytowane w czasopismach o najwyższej międzynarodowej renomie. Mgr Mateusz PEĞIER prowadził więc badania objęte tematem pracy doktorskiej pod opieką doświadczonego Promotora i miał dostęp do dobrze zorganizowanych i wyposażonych warsztatów naukowych. Uzyskane wyniki badań wykonanych w ramach rozprawy doktorskiej Mateusz PEĞIER opublikował we współautorstwie w formie czterech artykułów naukowych w czasopismach o obiegu międzynarodowym. Jest także współautorem sześciu innych artykułów opublikowanych w większości w czasopismach krajowych i materiałach pokonferencyjnych.

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

Synteza nanomateriałów i ich celowane modyfikacje w celu dalszego wykorzystania do wzbogacania i/lub oddzielania składników matrycowych w analityce pierwiastków śladowych to bardzo aktualny temat badań. Nawet zastosowanie zaawansowanych instrumentalnych technik sprzężonych (np. ICP-MS) do oznaczania skandu w złożonych próbkach środowiskowych często jest nie efektywne bez uwzględnienia w procedurze analitycznej wstępnego etapu wzbogacania i/lub jego wydzielenia od składników matrycowych z uwagi na występowanie silnych efektów interferencyjnych. Zastosowanie etapu wzbogacania jest też często konieczne z uwagi na niewystarczające parametry analityczne danej techniki pomiarowej, taka konieczność występuje w przypadku zastosowania techniki ICP-OES do oznaczania skandu w próbkach środowiskowych. Realizacja postawionych celów analitycznych może też być osiągnięta z jednoczesnym wskazaniem innych korzyści chemicznych wynikających z zastosowania danego układu do wzbogacania/wydzielania danego analitu. Wynika to z osiągniętej selektywności układu ekstrakcyjnego, który z powodzeniem może być wykorzystany w uzyskaniu badanego pierwiastka bądź też jego izotopów o dużej czystości. Już pobieżne sprawdzenie literatury naukowej dotyczącej analityki skandu wskazuje na lukę w zakresie takich badań.

Badania jakie podjął Doktorant dotyczyły syntezy, modyfikacji po syntezowej i charakterystyki fizykochemicznej nanomateriałów różnego typu w kontekście ich zastosowania do wzbogacania/oddzielania skandu przed jego oznaczaniem instrumentalnym. Aby osiągnąć zamierzone zadania mgr Mateusz PEĞIER przeprowadził syntezę i modyfikację po syntezową trzech grupy adsorbentów o zróżnicowanym składzie chemicznym i morfologicznym biorąc pod uwagę właściwości chemiczne jonów Sc(III), ich dostępność w roztworze, skład matrycowy badanych próbek i przewidywany wiodący mechanizm adsorpcji. Podjęcie przez Doktoranta

tematyki wykorzystania zjawiska ekstrakcji do fazy stałej zsyntezowanych adsorbentów do wydzielania i wzbogacania jonów Sc(III) uważam za uzasadnione.

Tego typu badania są intensywnie prowadzone na świecie, a recenzowana praca doktorska stanowi istotne ich uzupełnienie. Uważam, że zakres zaplanowanych i przeprowadzonych badań w pracy pozwolił na realizację postanowionego celu, a tezy pracy zostały właściwie sformułowane.

## **Konstrukcja pracy**

Praca liczy 147 stron, 27 tabel, 43 rysunków i 222 pozycje literaturowe. Dysertacja podzielona jest na dwie główne części: część literaturową i część eksperymentalną. Część literaturową pracy poprzedza dwustronicowe streszczenie w języku polskim, a także w języku angielskim, w którym Autor podsumował najważniejsze osiągnięcia. Dalej następuje wykaz stosowanych skrótów i symboli oraz dwustronicowy wstęp i cel pracy. Cel pracy zwykle jest zamieszczany po części literaturowej co ma swoje uzasadnienie metodyczne bo Czytelnik jest już wprowadzony w aktualny stan badań który jest przedmiotem dysertacji.

Cytowana w pracy literatura składa się z nowych prac, ponad 56% z nich to prace, które ukazały się po roku 2010, a jedynie 6,8% to prace z lat dziewięćdziesiątych. Wskazuje to, że temat pracy dotyczy bardzo aktualnych zagadnień. Moje zdziwienie wzbudził brak cytowań własnych prac, są one zamieszczone w odrębnym spisie na stronie 146.

Część literaturowa została podzielona na sześć rozdziałów. W pierwszym rozdziale Autor przedstawił w sposób interesujący rys historyczny odkrycia skandu oraz zamieścił podstawowe informacje o jego właściwościach fizycznych i chemicznych. Drugi rozdział dotyczy występowania skandu w którym Doktorant podkreślił duże rozproszenie skandu w skorupie ziemskiej oraz brak minerałów zawierających skand w znacznych ilościach za wyjątkiem tortweitytu. Autor używał jednostek określających zawartość skandu zgodnie z zapisem w cytowanych pracach a nie z zasadami metrologii chemicznej. W rozdziale trzecim Doktorant zebrał dane dotyczące zastosowań przemysłowych i medycznych skandu, obecnych i tych które znajdą zastosowanie w najbliższej przyszłości z uwagi na intensywne prace prowadzone w tym kierunku. Na szczególną uwagę zasługuje opis dotyczący możliwych zastosowań izotopów skandu w pozytonowej tomografii emisyjnej i generalnie medycynie nuklearnej. Wątek tych zagadnień będzie się przewijał praktycznie przez całą część doświadczalną pracy. Rozdział czwarty pracy dotyczy zebrania aktualnej wiedzy nt. przemysłowych metod otrzymywania skandu. Autor w zarysie przedstawił różne podejścia technologiczne prowadzące do wydzielenia

skandiu z różnych odpadów poprodukcyjnych metali. Uzasadnienie jakie widzę do wprowadzenia tego rozdziału w zakres tematyczny pracy jest uzmysłowienie Czytelnikowi jak skomplikowany jest skład matrycowy odpadów z których pozyskiwany jest skand i jaką selektywność powinny wykazać adsorbenty stosowane do jego wydzielania. Szkoda, że więcej uwagi temu zagadnieniu nie poświęcił Autor. Kolejny rozdział piąty pracy dotyczy analityki środowiskowej skandiu i jest ściśle związany z tematyką recenzowanej pracy doktorskiej. Autor opisał podstawowe techniki stosowane do wzbogacania/ wydzielania skandiu z próbek środowiskowych koncentrując się na ekstrakcji w układzie ciecz - ciało stałe, ciecz – ciecz i ekstrakcji w punkcie zmętnienia. Na uwagę zasługuje krytyczne podejście Doktoranta do przedstawionych danych literaturowych, w tym do warunków prowadzenia procesu ekstrakcji. W ostatnim rozdziale części literaturowej Autor w sposób zwięzły scharakteryzował metody oznaczania skandiu koncentrując się głównie na metodach optycznych i technikach sprzężonych.

Część doświadczalna pracy doktorskiej Mateusza PEŃGIERA, zawarta na str. 58-122, podzielona jest na 5 rozdziałów. Jest ona bardziej obszerna od części literaturowej. W części doświadczalnej Autor zamieścił 24 tabele i 33 rysunki. Układ części doświadczalnej pracy jest typowy dla dysertacji w dziedzinie nauk ścisłych. Część ta składa się z rozdziałów poświęconych kolejno: odczynnikom i stosowanej aparaturze, metodom oznaczania skandiu oraz trzech rozdziałów, w których przedstawione są szczegółowe wyniki badań adsorpcji jonów skandiu(III) na trzech grupach adsorbentów oraz jednostronicowym zestawieniu wniosków końcowych. W pierwszej kolejności badania adsorpcyjne obejmowały wyznaczenie optymalnych warunków adsorpcji jonów skandiu(III) na silnie zasadowym anionicie Dowex 1x4 oraz na niejonowym adsorbencie XAD-2 modyfikowanym oranżem ksylenolowym. Badania adsorpcyjne jonów Sc(III) były prowadzone zarówno w układzie statycznym jak i dynamicznym. Modyfikacja ta nie była jednak trwała i następowało wymywanie czynnika kompleksującego w kolejnych cyklach pracy kolumny adsorpcyjnej. Autor nie podjął bardziej szczegółowych badań wyjaśniających brak trwałego wiązania oranżu ksylenolowego z modyfikowanymi adsorbentami. Druga grupa badanych adsorbentów to modyfikowane materiały węglowe: utleniony węgiel aktywny, utlenione wielościenne nanorurki węglowe i tlenek grafenu. Badania te obejmowały również wyznaczenie charakterystyki fizykochemicznej i morfologii uzyskanych adsorbentów. Dla tej grupy adsorbentów wyznaczono zdolność adsorpcyjną jonów Sc(III) w funkcji pH roztworu, zbadano pojemność adsorpcyjną oraz przeprowadzono badania kinetyki adsorpcji. Prezentując wyniki badań przeprowadzonych w warunkach statycznych Autor przedstawił zależności w funkcji stanu początkowego (np. początkowej wartości pH, stężenia początkowego jonów Sc(III)) a nie w stanie równowagi dla danego układu adsorpcyjnego. Jaki był cel takiej prezentacji wyników? Jakie zmiany pH towarzyszyły procesowi adsorpcji? Aby wyznaczyć

pojemność adsorpcyjną dla danego układu wyznacza się najczęściej izotermę adsorpcji a następnie proponuje się opis teoretyczny zachodzących zjawisk na granicy faz. Autor natomiast zastosował metodologię dla której trudno jest wnioskować czy pojemność adsorpcyjna została wyczerpana czy też nie została. Dlatego też będę oczekiwał na szczegółowe wyjaśnienia o celowości takiego postępowania metodycznego podczas obrony pracy doktorskiej.

Za bardzo cenne uważam te wyniki badań jakie uzyskał Doktorant dla utlenionych nanorurek węglowych w układzie dynamicznej adsorpcji jonów Sc(III). Zaproponowany układ charakteryzował się stosunkowo dużą pojemnością adsorpcyjną, może być użyty wielokrotnie bez znaczącej zmiany tej pojemności oraz adsorpcja jonów Sc(III) zachodziła selektywnie w obecności dużych nadmiarów jonów Ca(II). Co więcej, układ ten został z powodzeniem zastosowany praktycznie w etapie wzbogacania w procedurze analitycznej oznaczania skandu w próbkach wód wzbogaconych jonami Sc(III).

Trzecią grupę badanych adsorbentów stanowiły zsyntezowane materiały o właściwościach magnetycznych. Autor wiele uwagi poświęcił warunkom syntezy nowych materiałów o właściwościach magnetycznych modyfikowanych moryną i polifenolami pochodzącymi z ekstrakcji herbaty zielonej. W sposób bardzo klarowny zostały przedstawione poszczególne etapy syntezy tych materiałów i ich charakterystyka fizykochemiczna. W przyszłości aby lepiej zrozumieć zjawiska zachodzące na granicy faz, dla badanych układów adsorpcyjnych, proponowałbym Autorowi włączyć do badań także pomiary ładunku powierzchniowego (np. wyznaczenie Potencjału Zeta czy też PZC ). Z dużym zainteresowaniem zapoznałem się z warunkami syntezy adsorbentów z rdzeniem z metalicznego żelaza i tutaj pojawiły się moje wątpliwości dotyczące szczelności pokrycia węglem takiego rdzenia magnetycznego. Etap usuwania żelaza dostępnego dla roztworu kwasu chlorowodorowego został przeprowadzony, ale nie jest pewne czy dalsze utlenienie węgla otaczającego rdzeń nie prowadzi do rozszczelnienia powłoki węglowej. W mojej opinii zsyntezowane adsorbenty z rdzeniem magnetycznym noszą znamiona materiałów hybrydowych. Charakteryzują się one dobrymi pojemnościami adsorpcyjnymi w stosunku do jonów Sc(III), szybka kinetyką adsorpcji oraz zadawalającą selektywnością.

Rozprawę kończy jednostronicowe zestawienie wniosków końcowych w którym to Autor zebrał najważniejsze osiągnięcia badawcze jakie uzyskał w ramach zakresu prac objętych dysertacją.

## **Uwagi krytyczne i dyskusyjne**

Generalnie praca doktorska napisana jest dobrym i komunikatywnym językiem, chociaż Autor nie ustrzegł się sformułowań niepoprawnych. Przykładowo, wielokrotnie stosuje zamiennie słowa „metoda” i „technika” choć ich zakres znaczeniowy jest zupełnie inny. Brak jest spójności metrologicznej stosowanych jednostek (np. ppm zamiast mg/kg w całym tekście pracy). Mam zastrzeżenia do statystycznej prezentacji wyników pomiarów, które są najczęściej podawane wraz z odchyleniem standardowym, przy czym nie jest pewne czego dotyczy odchylenie standardowe. Zdarzało się, że w tabelach podawane są wyniki w postaci: wartość  $\pm$ , bez wskazania co oznacza liczba za znakiem  $\pm$ . Nie podano czego dotyczy przedział zmienności zaznaczony odcinkiem na wykresach. W Tabeli 12 podana jest zbyt duża liczba cyfr znaczących dla powierzchni właściwej (a nie całkowitej), brak jest oszacowania niepewności tych pomiarów. W mojej ocenie w podpisach dla części rysunków powinna się znaleźć informacja dla jakiego układu adsorpcyjnego została sporządzona dana zależność, czyli powinien być zdefiniowany układ adsorpcyjny. Nie znalazłem też informacji jaki węgiel aktywny był stosowany w badaniach (str. 76), nie podano jego producenta, symbolu czy też podstawowej charakterki. W podpisach kilku rysunków Autor wskazuje, że są to pojemności adsorpcje a podpisy dotyczą zdolności adsorpcyjnej.

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, szczególnie gdy wyniki badań mają charakter analityczny i są prezentowane także w obiegu międzynarodowym.

## **Wniosek:**

Stwierdzam, że praca doktorska mgra Mateusza PEŃGIERA posiada wiele elementów nowości naukowej w zakresie syntezy, charakterystyki nowych materiałów adsorpcyjnych oraz ich zastosowań do wzbogacania/ wydzielania jonów Sc(III).

Część uzyskanych wyników badań mgr Mateusza PEŃGIER opublikował we współautorstwie w publikacjach, które ukazały się w czasopismach z listy Web of Science (łączny IF= 12,255) co potwierdza wysoką wartość naukową uzyskanych wyników.

Przedstawiona w pracy metodyka badań nie budzi zastrzeżeń, a sposób prezentacji wyników jest jasny i czytelny, zaś ich interpretacja wskazuje na to, że mgr Mateusz PEŃGIER 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 mgra Mateusza PEĞIERA 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 Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Warszawskiego z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgra Mateusza PEĞIERA do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lublin, 2020-08-14

