



dr hab. inż. Magdalena Regel-Rosocka, prof. PP
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3771
e-mail: [magdalena.regel-rosocka@put.poznan.pl](mailto:magdalenaregel-rosocka@put.poznan.pl), www.fct.put.poznan.pl

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Turkowskiej
pod tytułem: „Badania nad metodami rozdzielania niobu i tantalu oraz opracowaniem metod
oznaczania tantalu w związkach niobu”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została zrealizowana w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach pod kierunkiem pani Promotor dr hab. inż. Agaty Jakóbiak-Kolon, prof. PŚ, cenionej specjalistki w zakresie metod wydzielania jonów metali z roztworów wodnych, wytwarzania nowych materiałów do separacji jonów metali i metod oznaczania metali.

Wstęp

W obliczu ciągłego rozwoju gospodarczego związanego z rosnącym zapotrzebowaniem na różnego rodzaju surowce, szczególnie metale, oraz ubożenia naturalnych surowców i dążenia do gospodarki o obiegu zamkniętym, poszukiwanie metod pozwalających na skuteczne rozdzielanie metali o podobnych właściwościach w połączeniu z wiarygodnymi i czułymi metodami analitycznymi stanowi ogromne wyzwanie dla naukowców. Wiele obecnie stosowanych metod rozdzielania podobnych chemicznie metali bazuje na matrycach o zbliżonych masowych zawartościach składników, podczas gdy największym analitycznym wyzwaniem jest efektywne rozdzielanie i oznaczanie śladowych ilości jednego składnika wobec nadmiaru innego. Takim układem są niob i tantal, pierwiastki bardzo podobne pod względem właściwości chemicznych, uważane za metale strategiczne, ze względu na wykorzystanie niobu w stopach do specjalistycznych stali czy tantalu w kondensatorach elektronicznych i stopach do narzędzi skrawających.

Recenzowana praca doktorska pod tytułem „Badania nad metodami rozdzielania niobu i tantalu oraz opracowaniem metod oznaczania tantalu w związkach niobu” wpisuje się w nurt poszukiwania skutecznych, zarówno istniejących, jak i nowych, metod oddzielania śladowych ilości tantalu(V) od występującego w zdecydowanym nadmiarze niobu(V) oraz opracowania procedur oznaczania takich zawartości tantalu w niobie. Tematyka pracy jest istotna zarówno z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia, i obejmuje badania eksperymentalne z zakresu analityki i separacji metali. Rozdzielanie niobu i tantalu, stanowiące temat recenzowanej pracy, należy do jednego z najtrudniejszych wyzwań w chemii nieorganicznej.

Ocena formalna

Rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Turkowskiej jest spójnym tematycznie cyklem pięciu publikacji naukowych w czasopiśmie z listy JCR opatrzonym, liczącym 46 stron, komentarzem w języku polskim. Na początku komentarza do cyklu publikacji Autorka zawarła streszczenie pracy (w języku polskim i angielskim) oraz sformułowała cel pracy, a następnie przedstawiła pokrótce stan



wiedzy dotyczący metod oznaczania Ta(V) w Nb(V) i związkach Nb(V), a także metod rozdzielania Ta(V) od Nb(V). W komentarzu Doktorantka opisała również stosowaną metodykę badań (m.in. procedurę przygotowania próbek do oznaczeń, procedurę ekstrakcji za pomocą ketonu metylowoizobutyloвого (MIBK) czy chromatografii ekstrakcyjnej w układzie odwróconych faz – metoda statyczna i dynamiczna) oraz podsumowała wyniki badań przedstawione w zbiorze publikacji. W ostatniej części komentarza Doktorantka podsumowała uzyskane wyniki badań i wyciągnęła na ich podstawie wnioski. Komentarz odwołuje się do 148 pozycji literaturowych i stanowi przejrzysty i logiczny przewodnik po pracy eksperymentalnej przeprowadzonej w ramach pracy doktorskiej. Autorka umieściła w pracy także spis wszystkich swoich osiągnięć naukowych, oraz treść pięciu publikacji wraz z oświadczeniami współautorów.

Spójny tematycznie zbiór stanowi pięć publikacji z listy JCR o zróżnicowanych współczynnikach oddziaływania i różnej liczbie punktów MEiN: P-1 i P-4 – dwie prace przeglądowe opublikowane w *Przemysle Chemicznym* (0,49 IF, 70 MEiN), P-2 – *Talanta* (6,556 IF, 100 MEiN), P-3 – *Analytical Methods* (3,532 IF, 70 MEiN), P-5 – *Materials* (3,748 IF, 140 MEiN). Literatura cytowana w publikacjach stanowi bogatą bazę do dyskusji przedstawionych wyników badań i świadczy o tym, że Doktorantka dobrze orientuje się w obecnym stanie wiedzy w zakresie rozdzielania niobu i tantalum.

W czterech z pięciu publikacji składających się na monotematyczny zbiór jest tylko dwóch autorów, ś.p. Promotor prof. Marek Smolik i Doktorantka, a zadeklarowany w oświadczeniach wkład pracy Doktorantki w powstanie publikacji jest bardzo istotny i obejmuje zarówno współtworzenie koncepcji badań, jak i ich wykonanie, opracowanie wyników oraz redakcję i korektę publikacji. Także w piątej publikacji współtworzonej z aktualną panią Promotor i dwoma pracownikami Wydziału Chemicznego PŚ, wkład Doktorantki w powstanie pracy jest kluczowy. Warto podkreślić, że w czterech z pięciu publikacji pani Turkowska jest autorem korespondencyjnym, co świadczy o Jej dużej samodzielności i dojrzałości naukowej.

Poza publikacjami stanowiącymi rozprawę doktorską, mgr inż. Turkowska jest współautorką licznych publikacji, rozdziałów w monografiach oraz wystąpień konferencyjnych o bardzo szerokiej tematyce, często niezwiązanej z tematyką pracy doktorskiej, co świadczy o bardzo szerokich zainteresowaniach naukowych i zawodowych Doktorantki. Pani Magdalena Turkowska jest także współautorką dwóch patentów, w tym jednego dotyczącego sposobu rozdzielania tantalum(V) od niobum(V) metodą chromatografii ekstrakcyjnej, oraz dwóch zgłoszeń patentowych. Ponadto uczestniczyła w realizacji 13 projektów badawczych finansowanych ze środków zewnętrznych i licznych projektów finansowanych ze środków statutowych. W przebiegu kariery zawodowej nie ma informacji o odbytych stażach naukowych ani krajowych, ani zagranicznych.

Ocena merytoryczna

Bardzo dobrze czyta się zarówno komentarz, jak i przedstawione w cyklu publikacje, gdyż w szeroki, ale przejrzysty i logiczny sposób prezentują wykonane badania, wyjaśniają zaobserwowane zjawiska oraz odnoszą uzyskane wyniki w naukowej dyskusji do rezultatów osiągniętych przez innych badaczy. W systematyczności zaprezentowanych badań widać dużą pracowitość i rzetelność Doktorantki, a także bardzo dobry warsztat, szczególnie w zakresie przygotowania próbek i analityki.

Celem pracy doktorskiej było opracowanie oraz sprawdzenie efektywności istniejących i nowych metod oddzielania śladowych ilości tantalum(V) od niobum(V), a także ustalenie możliwości oznaczania śladowych ($1 \div 100$ ppm) ilości tantalum w niobie i jego związkach przynajmniej dwiema dostępnymi i niezależnymi metodami analitycznymi. Jako metody analityczne oznaczania tantalum w niobie wytypowano optyczną spektrometrię emisyjną ICP-OES oraz spektrometrię mas z jonizacją w plazmie wzbudzonej indukcyjnie ICP-MS. Metodyka prowadzonych badań jest adekwatna do założonego celu i poprawna.

Mocną stroną pracy jest bardzo skrupulatne opracowanie procedur przygotowania próbek do badań analitycznych oraz opracowanie statystyczne otrzymanych wyników w celu określenia dokładności i precyzji oznaczeń zawartości tantalu. Dzięki temu, Doktorantka uzyskała wiarygodne wyniki analiz, co zaowocowało sukcesem w opracowaniu metody bezpośredniego oznaczania tantalu w niobie i jego związkach w roztworach niefluorkowych za pomocą techniki ICP-OES.

W publikacjach P-1, P-4 Autorka przedstawiła przeglądy literatury dotyczące rozdzielania niobu i tantalu metodami jonowymiennymi (P-1) oraz ekstrakcyjnymi (P-4). Obie prace są zbiorem bardzo cennych informacji o chemii niobu i tantalu w roztworach wodnych, a także o sposobach rozdzielania jonów tych dwóch metali zarówno w środowisku fluorkowym, jak i niefluorkowym z wykorzystaniem wymienników anionowych lub różnych typów ekstrahentów (kwasowe, zasadowe, solwujące). Szczególnie szeroko omówiono temat ekstrakcji ciecz-ciecz, jako metody rozdzielania niobu i tantalu, w publikacji przeglądowej P-4, odwołując się do 121 pozycji literaturowych z lat 1946-2016. Zastanawia jednak fakt, że obie publikacje przeglądowe opierają się w większości na literaturze z lat od 60-tych do 90-tych XX w., co może sugerować, że obecnie kwestia rozdzielania niobu i tantalu nie budzi zainteresowania w środowisku naukowym i nie poszukuje się intensywnie rozwiązań tego problemu.

Trzy publikacje z cyklu, P-2, P-3 i P-5, prezentują bardzo logiczny ciąg badań od opracowania ujednoczonej procedury analitycznej tantalu (P-2), przez opracowanie metody ekstrakcyjnej do wstępnego zateżnienia Ta(V) przed oznaczaniem jego śladowych ilości (P-3), aż do opracowania metodyki głębokiego oczyszczania związków niobu i wytwarzania wzorców o bardzo niskiej zawartości tantalu z wykorzystaniem sorbentów impregnowanych ekstrahentem (P-4).

Zaproponowana przez Doktorantkę w P-2 procedura analityczna pozwala na przeprowadzenie różnego typu próbek niobowych w jednakową postać (roztwory niefluorkowe) poddawaną analizie bez wcześniejszego rozdzielania niobu i tantalu. Zakłada rozтворzenie próbki w kwasach mineralnych, wytrącanie słabo rozpuszczalnych kwasów niobowych i/lub tantalowych z otrzymanego roztworu i przekształcenie ich w rozpuszczalne kompleksy szczawianowe. Dzięki zastosowaniu roztworów szczawianowych można uzyskać lepszy transport próbki i wzbudzenie tantalu podczas analizy techniką ICP-OES w porównaniu do oznaczania kompleksów fluorkowych, a w konsekwencji większą czułość metody, niezbędną do oznaczania niskich zawartości Ta(V) w materiałach niobowych (na poziomie $10^{-3}\%$ Ta). Jak podkreśla Autorka, zaletą opracowanej metody jest możliwość korzystania z tego samego ujednoczonego zestawu wzorców matrycowych w przypadku wszystkich rodzajów analizowanych próbek niobowych. Zaproponowana procedura wymagała bardzo dobrego warsztatu i dużej wiedzy, żeby opracować metodologię przygotowania i analizy próbek o bardzo niskich zawartościach tantalu i zrealizować te badania w praktyce laboratoryjnej.

W pracy P-3 przedstawiono wyniki rozdzielania niobu i tantalu z wykorzystaniem opracowanej przez Doktorantkę metody ekstrakcji ciecz-ciecz kompleksów fluorkowych Nb(V) i Ta(V) za pomocą MIBK i reekstrakcji Ta(V) roztworem szczawianowym. Dzięki zastosowanej procedurze Autorka skutecznie rozdzieliła Ta(V) i Nb(V) w szerokim zakresie stężeń początkowych ($10 < m^0_{Nb}; m^0_{Ta} \leq 1\ 000\ 000$) przy ścisłej kontroli stężenia kwasu fluorowodorowego w roztworze, co umożliwia otrzymanie preparatów niobowych zawierających znacznie niższy poziom tantalu (< 1 ppm) niż obecnie możliwy do osiągnięcia. Należy podkreślić, że zaletą opracowanej metody jest brak konieczności stosowania matrycowych związków kalibracyjnych wymagających użycia czystych związków niobu i ich pracochłonnego przygotowania.

Bardzo ciekawe rozwiązanie kwestii rozdzielania niobu i tantalu przedstawiono w najnowszej publikacji z cyklu, P-5 z 2022 r. We wstępie do tej obszernej publikacji zaktualizowano stan wiedzy na temat metod rozdzielania tych dwóch metali, a następnie przedstawiono wyniki badań separacji Nb(V) i Ta(V) z wykorzystaniem chromatografii ekstrakcyjnej na węglu aktywnym impregnowanym

MIBK. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka opracowała nowy, bardzo wydajny układ do rozdzielania śladowych ilości Ta(V) od Nb(V), czego efektem, oprócz publikacji P-5, jest także patent 231002 udzielony w 2018 r. Dzięki opracowanemu układowi separacyjnemu mgr inż. Magdalena Turkowska uzyskała głęboko oczyszczone związki niobu i wzorców o bardzo niskiej zawartości tantalu, co ma na celu obniżenie granicy oznaczalności tantalu za pomocą ICP-OES do poziomu oznaczalności poniżej $10^{-4}\%$ Ta w przeliczeniu na Nb, obecnie nieosiągalne tą techniką. Bardzo cenną częścią publikacji P-5 jest obszerna dyskusja dotycząca zarówno statycznej i dynamicznej adsorpcji na impregnowanych sorbentach, jak i doboru warunków desorpcji Ta(V).

Uważam, że wyniki badań przedstawione w cyklu publikacji i wypływające z nich wnioski w pełni odpowiadają założonemu celowi pracy i dowodzą, że opracowane procedury analityczne i separacyjne pozwalają skutecznie oddzielić śladowe ilości Ta(V) od Nb(V), a także obniżyć poziom oznaczalności techniką ICP-OES w wybranych układach do poziomów obecnie nieosiągalnych. Bardzo dużym atutem recenzowanej rozprawy jest wykorzystanie taniego i łatwego w przygotowaniu sorbentu do osiągnięcia bardzo wysokiego współczynnika oczyszczenia niobu z tantalu. Należy podkreślić, że wyniki badań zaprezentowane w pracy mogą posłużyć do wytwarzania wzorców niobu o bardzo niskiej zawartości tantalu, stosowanych w praktyce do kontroli jakości stali niobowych klasy reaktorowej.

Za najważniejsze osiągnięcia naukowe rozprawy doktorskiej pani Magdaleny Turkowskiej uważam:

- opracowanie uniwersalnej procedury umożliwiającej oznaczanie za pomocą ICP-OES niewielkich ilości tantalu w związkach niobowych bez konieczności wcześniejszego rozdzielania tych dwóch metali,
- zweryfikowanie wyników uzyskanych za pomocą opracowanej metody analitycznej wobec innej niezależnej metody analitycznej (ICP-MS),
- opracowanie nowej, prostej i skutecznej metody wstępnego zateżnienia tantalu na poziomie $10^{-3} \div 10^{-4}\%$ przed jego oznaczaniem w związkach niobowych za pomocą ekstrakcji ketonem metyloizobutylowym,
- zbadanie separacji Nb(V) i Ta(V) z wykorzystaniem chromatografii ekstrakcyjnej na węglu aktywnym impregnowanym MIBK i opracowanie na tej bazie nowego, bardzo wydajnego układu do rozdzielania śladowych ilości Ta(V) od Nb(V),
- obniżenie granicy oznaczalności tantalu za pomocą ICP-OES do poziomu oznaczalności poniżej $10^{-4}\%$ Ta w przeliczeniu na Nb, obecnie nieosiągalne tą techniką, dzięki uzyskaniu głęboko oczyszczonych związków niobu i wzorców o bardzo niskiej zawartości tantalu.

Uwagi krytyczne

Mimo że wszystkie publikacje poddane były ocenie recenzentów na etapie publikowania i rola obecnego recenzenta wydaje się być ograniczona do wskazania istotnych osiągnięć naukowych (rozdział Ocena merytoryczna), to obowiązkiem recenzenta jest polemika z Autorką rozprawy, a podczas czytania cyklu publikacji nasunęło mi się kilka pytań i komentarzy.

1. Pracę przeglądową P-1 opublikowano 10 lat temu, w związku z tym w komentarzu do cyklu publikacji należało zaktualizować tę tematykę o najważniejsze prace dotyczące rozdzielania niobu i tantalu z wykorzystaniem metod jonowymiennych powstałe po 2013 roku.
2. Również pewien niedosyt pozostaje po przeczytaniu przeglądu literatury dotyczącego ekstrakcji (P-4), ze względu na odniesienie do bardzo dużej liczby publikacji z lat od 60-tych do 90-tych XX w., a także wstępu do P-5, szczególnie w zakresie badań nad różnymi sorbentami, gdzie najbardziej aktualna praca spośród [34-38] pochodzi z 2008 r. To może sugerować, że obecnie kwestia rozdzielania niobu i tantalu nie budzi zainteresowania w środowisku naukowym i nie poszukuje się intensywnie rozwiązań tego problemu. Proszę o informację o tym, czy obecnie problem rozdzielania tantalu i niobu jest w obszarze zainteresowań naukowców z różnych zespołów badawczych na świecie.

3. Autorka podkreśliła, że aminy i sole czwartorzędowe nie ekstrahują skutecznie fluorokompleksów Ta(V) i Nb(V). Wydawałoby się, że dzięki możliwości stworzenia pary jonowej między kationem czwartorzędowym a anionami fluorokompleksów, te ekstrahenty powinny być skuteczne. Jak można wyjaśnić tę niską efektywność ekstrakcji?
4. Na str. 25 komentarza pojawiło się stwierdzenie „ponadto duża gęstość TBP utrudnia rozdzielanie faz”. Po pierwsze, duża gęstość związku organicznego raczej powinna ułatwiać rozdział faz wodnej i organicznej. Po drugie, czy rzeczywiście gęstość TBP jest „duża”, jeśli tak, to do czego Autorka ją tutaj porównuje? Czy gęstość TBP różni się znacząco np. od gęstości wody?
5. Na podstawie wyników badań przedstawionych w P-5 nasuwa się pytanie, dlaczego jony $(\text{TaF}_7)^{2-}$ wiążą się z MIBK (na jakiej zasadzie?), a jony $(\text{NbOF}_5)^{2-}$ nie? Brakuje próby wyjaśnienia mechanizmu separacji z wykorzystaniem MIBK immobilizowanego na węglu aktywnym.
6. Jakie były kryteria doboru sorbentów wykorzystanych do impregnacji za pomocą MIBK?
7. W P-3 i P-5 zaproponowano użycie roztworów o różnym stężeniu H_2O_2 do reekstrakcji lub desorpcji Ta(V). O korzystnym wpływie obecności H_2O_2 na rozdzielanie Ta(V) od Nb(V) na wymienniczkach jonowych wspomniano także w przeglądzie literatury P-1. Jaką rolę ma pełnić H_2O_2 w trakcie odzysku Ta(V) z MIBK z fazy organicznej lub sorbentu?
8. W przypadku desorpcji Ta(V) z impregnowanego węgla aktywnego zastosowano 5-krotną desorpcję, co powoduje uzyskanie bardzo rozcieńczonych roztworów Ta(V). Jakie były stężenia Ta(V) w roztworach po kolejnych etapach desorpcji?
9. Słusznie stwierdzono, że ze względu na nieskuteczną desorpcję Ta(V), bardziej opłaca się spalać sorbent i w ten sposób odzyskiwać tantal. Czy zbadano, jak długo można by używać sorbent impregnowany MIBK bez desorpcji i jaki poziom Ta(V) zaadsorbowany na nim można by uzyskać? Jak szybko następuje utrata/wymywanie MIBK z sorbentu?
10. We wstępie do P-5 (str. 2) wspomniano pracę Turgisa i współpracowników [26], ale w żaden sposób nie odniesiono się do jej sedna, czyli wykorzystania cieczy jonowych na bazie MIBK (tzw. task specific ionic liquids, TSIL), a nie samego MIBK, do selektywnej ekstrakcji tantalu. Działanie cieczy jonowych, złożonych z kationów i anionów, a nie cząsteczek pozbawionych ładunku, różni się od reakcji ekstrakcji za pomocą ekstrahentów solwujących, więc należałoby zwrócić uwagę na te różnice.
11. Ogólnie komentarz do cyklu publikacji napisany jest poprawną polszczyzną, ale zdarzają się drobne błędy językowe, a także kalki z języka angielskiego, np.: nadużywanie strony biernej zamiast formy bezosobowej, np. „mogą zostać otrzymane” zamiast „można otrzymać” lub „otrzymuje się”, stosowanie przymiotnika „dedykowany” w znaczeniu „przeznaczony” („uniwersalnej metody dedykowanej do...” zamiast „metody przeznaczonej do...”), nadużywanie przyimka „dla” w znaczeniu „w przypadku”, „wobec”.
12. Inne uwagi:
 - Brak spacji między liczbą a jednostką (np.: str. 11, 14, itd.).
 - Powinno być „za pomocą” czegoś (str. 15, 16), a nie „przy pomocy” czegoś.
 - Jeśli cytuje się kilka pozycji literaturowych po kolei, to należy podać tylko zakres, np.: str. 15: [34-40, 66, 67] lub [41-52], a nie [34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 66, 67].
 - P-5, str. 3, „salt effect”, czy nie chodziło tu raczej o „salting-out effect”?

Przytoczone powyżej uwagi krytyczne nie umniejszają znaczenia osiągniętych wyników badań i wartości merytorycznej recenzowanej pracy. W trakcie prezentacji i dyskusji podczas obrony rozprawy doktorskiej proszę o ustosunkowanie się do kwestii poruszonych w punktach 1-9.

Wniosek końcowy

Recenzowaną rozprawę doktorską pani mgr inż. Magdaleny Turkowskiej oceniam bardzo pozytywnie, gdyż praca ta **wnosi istotny wkład w zakresie poznawczym** w rozwój metod analitycznych w trudnym obszarze oznaczania śladowych ilości tantalu w związkach niobu, a także **w zakresie utylitarnym** dając podstawy do rozwoju i opracowania nowych metod separacji tantalu i niobu.



Podsumowując, uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Turkowskiej pt.: „*Badania nad metodami rozdzielania niobu i tantalu oraz opracowaniem metod oznaczania tantalu w związkach niobu*” dowodzi dojrzałości naukowej Autorki, bardzo dobrego opanowania warsztatu badawczego, a także umiejętności prezentowania i omawiania uzyskanych wyników oraz wyciągania z nich konstruktywnych wniosków. **W związku z tym, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Repek-Łosocha

Poznań, 21 czerwca 2023 r.