



Kraków, 16.02.2025

Prof. dr hab. Jerzy W. Mietelski
Zakład Fizykochemii Jadrowej IFJ PAN
jerzy.mietelski@ifj.edu.pl
+48 126628392
+48 509913137

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr Nelsona Kiprono Rotich'a
pt. *"The Role of Radiation and Conventional Techniques in the Development of
Hydrometallurgical Processes for the Recovery of the Critical and Strategic Metals"***

1. Wstęp

Cywilizacja techniczna, w której żyjemy, pełna jest sprzeczności wynikających z braku zrównoważenia dążeń i wartości. Mechanizmy ekonomiczne kierujące działaniami dążącymi do maksymalizacji zysku w krótkiej skali czasu powodują powstawanie paradoksalnych sytuacji. Jedną z nich jest powstawanie w masowych ilościach odpadów przemysłowych wciąż zawierających wiele cennych surowców, które pozostają zmagazynowane w postaci hałd czy odstożników uciążliwych dla środowiska poprzez zajmowanie wielu siedlisk i negatywny wpływ na wiele ekosystemów.. Jednocześnie te same cenne surowce są przedmiotem wydobycia z nowych złóż, w nowo tworzonych kopalniach, które również negatywnie oddziałują na środowisko. Ekonomiczny rachunek, rządzący tymi procesami, wciąż w za małym stopniu uwzględnia koszty środowiskowe, bardzo trudne do oszacowania i trudne do wbudowania w system prawny. Ponadto, całe to złożone z punktu widzenia ekonomicznego zagadnienie posiada też bardzo ważny aspekt polityczny. Niektóre kraje zmajoryzowały lub wręcz zmonopolizowały światowy rynek wielu rzadkich metali, obecnych przecież powszechnie na całej kuli ziemskiej w mniejszych lub większych śladach wszędzie. Niezależnie więc od czysto ekonomicznego, a więc opartego na dzisiejszych realiach rachunku opłacalności, w tym głównie cenach surowców i energii, ważnym jest rozpoznanie i przygotowanie metod ocen zasobów oraz pozyskiwania wielu surowców z obecnych odpadów przemysłowych stanowiących strategiczną rezerwę danego kraju. W taki nurt zagadnień wpisuje się praca doktorska Pana mgr. Nelsona Kiprono Rotich'a, przygotowana w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie po kierunku Pana prof. dr. hab. Andrzeja Chmielewskiego. Szczegółowym zagadnieniem, którego praca dotyczy, to zastosowanie wielu technik radiacyjnych i konwencjonalnych w rozwoju procesów hydrometalurgicznych służących do odzysku metali krytycznych i strategicznych. Celem realizacji pracy współpracowano z szeregiem instytucji naukowych takich jak; Uniwersytet Techniczny AGH w Krakowie (AGH), Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej (CLOR) w Warszawie, Bruker Nano Analytical Corporation w Belinie, PD Instruments



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Corporation (Toszek, Polska), Narodowy Instytut Leków (NIL) w Warszawie oraz Uniwersytetem Warszawskim (UW).

2. Opis pracy

Praca napisana jest w języku angielskim i zawiera 214 stron. Zasadnicza treść jest podzielona na sześć rozdziałów. Dysertacja zawiera ponadto trzy dodatki, spis literatury, streszczenia po polsku i po angielsku oraz wykaz skrótów i spis treści.

Spis literatury zawiera aż 220 pozycji. Jest to więcej niż w typowej pracy doktorskiej z jakimi w ostatnim czasie miałem do czynienia.

Dodatek 1 zawiera wykaz wszystkich 88 rysunków zawartych w pracy wraz z podaniem strony, gdzie rysunek się znajduje. Dodatek 2 to analogiczny wykaz dla 10 tabel zawartych w pracy. Dodatek 3 to spis publikacji Doktoranta. Zgodnie z nim, Autor omawianej tu dysertacji, jest współautorem 6 opublikowanych już prac w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym a dwie dalsze zostały przesłane do oceny i ewentualnego druku. Spośród tych dwóch ostatnich szczególną uwagę zwraca praca przesłana do Nature Communications. Jej tytuł sugeruje że nie jest raczej związana bezpośrednio z dysertacją i wskazuje na szersze zainteresowania badawcze Doktoranta. Spośród tych łącznie przygotowanych prac z udziałem Doktoranta na szczególną uwagę zasługuje fakt, że co prawda są to prace wieloautorskie to aż w pięciu z nich Doktorant jest pierwszym na liście autorów.

Rozdział pierwszy, zatytułowany „Wprowadzenie” (ang. „*Introduction*”) zarysowuje tło pracy a ty samym wyjaśnia zasadniczą motywację stojącą za podjęciem takich a nie innych badań. Generalnie jest nią odejście o pozyskiwania do eksploatacji nowych złóż na rzecz pełniejszego wykorzystania materiałów i surowców już częściowo przetworzonych lub eksploatowanych celem pełniejszego ich przetworzenia i wyzyskania. Jest ze wszech miar cenne podejście do naturalnych zasobów Ziemi. W rozdziale tym zdefiniowane są pojęcia materiałów strategicznych i krytycznych. Autor zauważa, że w odróżnieniu od lat pięćdziesiątych XX wieku w chwili obecnej pierwiastki prawie całego układu okresowego znajdują już zastosowania techniczne a tym samym ich zasoby stały się cenne. Zmiana najbardziej widoczna jest w zakresie pierwiastków ziem rzadkich oraz metali przejściowych. W rozdziale pierwszym zdefiniowany jest też problem badawczy, jakiemu poświęcona jest praca. Dotyczy on możliwości pozyskiwania cennych surowców z odpadów przemysłowych pozostających w Polsce po pozyskiwaniu tytanu, miedzi oraz cynku i ołowiu z rud tych metali. Pałącym zagadnieniem badawczym jest opracowanie technologii pozwalającej na maksymalizację odzysku poszukiwanych metali o strategicznym i krytycznym znaczeniu. W ramach pracy zdefiniowano kilka szczegółowych celów możliwych do zrealizowania.

Pierwszym ze szczegółowych celów pracy jest zastosowanie radiacyjnych i konwencjonalnych metod analitycznych takich jak TXRF, EDXRF, XRD, SEM, ICP-MS, WDXRF oraz przenośnego EDXRF celem scharakteryzowania ciekłych i stałych próbek odpadów przemysłowych.



Drugim celem jest zastosowanie znaczników radioizotopowych do wykorzystania w procesach hydrometalurgicznych takich jak:

- Zn-65 wytworzony w reaktorze MARIA dla zbadania procesów on-line wmywania Zn z rud Ti i odpadów po wydobyciu rud Cu i Zn-Pb.
- Mn-56 wytworzony z wykorzystaniem generatora neutronów w roztworach powstałych z rud Ti oraz odpadów po wydobyciu rud Cu i Zn-Pb celem przebadania off-line wmywania Mn.
- Wykorzystanie Hf-181 wytworzonego w reaktorze MARIA do badania ekstrakcji Hf z rud tytanowych.

Trzecim celem jest wykorzystanie spektrometrii mas (ICP-MS) dla oceny odzyskiwania wybranych strategicznych i krytycznych metali z rud Ti oraz odpadów po eksploatacji rud Zn-Pb dla sześciu ekstrahentów.

W rozdziale tym określono też hipotezę badawczą. Jest nią w skrócie stwierdzenie, że zastosowanie mnogich technik pomiarowych w dużej mierze opartych na metodach radiacyjnych oraz na spektrometrii mas pozwoli szczegółowo poznać badane zasoby i zrealizować postawione cele.

Rozdział drugi zatytułowany jest „Przegląd literaturowy” (ang. „*Literature Review*”). Omówiono w nim zastosowane techniki pomiarowe oraz scharakteryzowano zjawiska kluczowe dla wykonywanej pracy takie jak wmywanie, ekstrakcję w układzie ciecz-ciecz, stosowane ekstrahenty, specyfikę ekstrakcji dla metali przejściowych i metali ziem rzadkich oraz wykorzystanie znaczników radioizotopowych. Wszystkie opisy są dosyć zwarte i esencjonalne ale poprawne i w wystarczającym stopniu opisujące dane zagadnienie lub aparaturę.

Rozdział trzeci zatytułowany jest „Materiały i metody” (ang. „*Materials and Methods*”). Omówiono w nim konkretne wykorzystane urządzenia badawcze i w zarysie doprecyzowane szczegóły metod pomiarowych, w tym przygotowanie próbek do pomiarów. Poświęcono tu należną uwagę zagadnieniom jakości pomiarów uzyskiwanej poprzez pomiary dla materiałów referencyjnych.

Rozdział czwarty (ang. „*Results and Discussion*”) zawiera prezentacje wyników wraz z ich omówieniem i dyskusją. Jest to zasadnicza część pracy. Na równych stu stronach po kolei omawiane są wyniki wszystkich wykonanych pomiarów, analiz i eksperymentów. Wyniki prezentowane są w formie przejrzystych tabel i czytelnych rysunków oraz omawiane są już bardziej syntetycznie w tekście im towarzyszącym. Moje uwagi krytyczne odnoszące się do prezentacji wyników liczbowych przedstawiłem poniżej, w dalszej części swojej recenzji.

Rozdział piąty zawiera podsumowanie ustaleń (ang. „*Summary of the Findings*”). Autor podejmuje w nim próbę podsumowania poprzedniego rozdziału porównując różne ustalenia i zestawiając te najważniejsze. Między innymi stwierdza, że spektrometria mas (ICP-MS) okazała się być lepszą metodą oceny stężeń dalekich pierwiastków ziem rzadkich od kilku zastosowanych metod opartych na analizie rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego (EDXRF, WDXRF, TXRF). Porównanie oceny skuteczności wmywania za pomocą analizy aktywacyjnej i fluorescencji rentgenowskiej ujawnia pewne



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

rozbieżności natury systematycznej: NAA daje wyższe wartości tych ocen. Spektrometria mas ponownie okazała się bardziej precyzyjną metodą od analizy fluorescencyjnej w przypadku ekstrakcji ciecz-ciecz. Spośród przebadanych sześciu ekstrahentów D2EHPA okazało się najskuteczniejsze. Z kolei Aliquat 336 okazał się być najbardziej selektywnym ekstrahentem z roztworów chlorkowych. Autor stwierdza, że zastosowane pomiary metodą zarówno spektrometrii mas jak i różnymi odmianami fluorescencji rentgenowskiej potwierdziły obecność znaczących ilości poszukiwanych metali natomiast metoda mieszalnik-rozdzielacz pozwoliła na optymalizację procesów.

Rozdział ostatni, szósty zawiera zgodnie ze swoim tytułem podsumowania (ang. „Conclusions”). Na ośmiu stronach tekstu enumeratywnie, w 4 punktach z podpunktami ponownie reasumuje Autor całą pracę. Nie bardzo rozumiem potrzebę takiego podwójnego podsumowania jednak sam rozdział broni się jako rodzaj poszerzonego abstraktu całej pracy, zawierając pełne i szczegółowe jej podsumowanie.

3. Uwagi krytyczne

Praca przygotowana jest starannie. Od strony graficznej prezentuje się bardzo dobrze. W kwestii formy można mieć może jedynie zastrzeżenia odnośnie wyodrębnienia podrozdziałów. W mojej ocenie są one niezbyt wyraziście wyodrębnione z racji użycia do napisania ich tytułów dokładnie takiej samej czcionki jaką pisany jest zasadniczy tekst, do tego bez odstępów od następującego po podtytule zasadniczego tekstu. Ale to jedynie w małym stopniu przeszkadza w czytaniu pracy.

Moja główna uwaga krytyczna dotyczy sposobu prezentacji wyników liczbowych. Nie we wszystkich przypadkach, a właściwie w mniejszości przypadków, pojawiają się w tekście określenia liczbowych wartości niepewności pomiarowych, co skutkuje tym, że trudno czytając sam tekst powiedzieć, czy np. dwie wartości dla wydajności ekstrakcji różnią się znacząco od siebie, czy nie? Autor mówi, że tu jest więcej a tu mniej, ale liczby są do siebie na tyle zbliżone, że czytelnik zastanawia się czy ta różnica ma jakiegokolwiek znaczenie? Tym bardziej jest to frustrujące dla czytelnika, że na załączonych rysunkach, które ilustrują wyniki, pojawiają się na ogół zaznaczone graficznie niepewności, jednak w omówieniach podanych w tekście nie są one przytaczane. Można to potem odnaleźć w tabeli czy też odczytać z rysunku, skoro tam niepewności są ujawnione. Niestety sugeruje to, że dla Autora niepewności mają drugorzędne znaczenie i nie przywiązuje do nich należytej im wagi. A przecież wynik empiryczny ma znaczenie jedynie wtedy, gdy wraz z podaną wartością danej wielkości (i oczywiście jednostką) podane jest oszacowanie niepewności tego wyniku. Wtedy dopiero wyrabiamy sobie opinię na temat prawdziwego zakresu, w jakim mieści się uzyskany wynik. Niejako pochodną tego problemu jest kwestia liczby miejsc znaczących, na jakich prezentuje się wynik. Muszę przyznać, że zostałam trochę zbulwersowana wynikiem podanym na stronie 85, gdzie wartość stężenia wymytego tytanu podano jako 3333559 $\mu\text{g/L}$ a więc z 7 cyframi znaczącymi zamiast 3,33 (\pm niepewność) g/L . Dwa miejsca (może trzy?) po przecinku to jest prawdopodobnie realna wartością z jaką to stężenie może być poznane. Wartość analogicznej wielkości dla żelaza jest podana tamże jako 24000000 $\mu\text{g/L}$ a więc przynajmniej już zaokrąglona, lecz czemu nie po prostu: 24,0 (\pm niepewność) g/L ? Czemu



jednostką są mikrogramy na litr zamiast rozsądniejszego w tym przypadku użycia gramów? Przecież przedrostki krotności służą właśnie do tego, by w sposób elastyczny i rozsądny prezentować klarownie wyniki. Podobnie pseudo dokładnie podane są tam kolejne wyniki dotyczące innych pierwiastków. Domyślam się, że Autor przepisał te wyniki uzyskane z aparatury ale jego obowiązkiem było odnieść się do nich krytycznie i przetransformować je do postaci racjonalnie uzasadnionej. Podobne problemy z brakiem zaokrągleń pojawiają się w pracy niestety również w kilku innym miejscach. Przykładowo, na str. 80, wynik dla Zn podany jest jako „12,383±1000 mg/kg”. Pomijając to, że może trochę niepotrzebnie czy też niefortunnie użyty jest tu przecinek (mający inne znaczenie po polsku i po angielsku) ale dlaczego wynik nie jest zaokrąglony skoro niepewność jest? Na szczęście jest tu podana niepewność. Generalnie w tabelach wyników jest różnie. Zaletą jest, że tu podawane są niepewności, ale nie zawsze poprawnie. Do tych z niepoprawnie podanymi niepewnościami należą tabele 2, 4 i 5. Po prostu liczba cyfr znaczących w niepewności jest zbyt duża w pewnych przypadkach wyników w nich zawartych.

Zauważyłem jeden inny drobny błąd, na stronie 105, rysunek 53 A ma błędny opis osi odciętych. Jest tam jako jednostka { $\%$ } a powinno być { g/L }, co skonfundowanemu co nieco wartości 150% czytelnikowi szczęśliwie wyjaśnia uważna lektura tekstu na str. 104.

Ogólną uwagą krytyczną w odniesieniu do dysertacji jest pewien niedosyt informacji dotyczący skali udziału osobistego Doktoranta w wykonywanych tu analizach. Rozumiem, że taka mnogość zastosowanych technik pomiarowych i aparatury badawczej oraz liczba współpracujących instytucji sugeruje pracę w dużej mierze zespołową, jednak szkoda, że Autor nie określił dokładnie na czym polegał jego udział w uzyskiwaniu poszczególnych wyników? Liczę, że w trakcie obrony pracy będzie to choćby w zarysie przedstawione.

4. Konkluzja recenzji

Uważam, że cele pracy zostały osiągnięte a hipoteza badawcza pozytywnie potwierdzona. Powyższe drobne uwagi krytyczne o charakterze głównie redakcyjnych nie zmieniają mojej ogólnej bardzo wysokiej oceny pracy doktorskiej mgr. Nelsona Kiprono Rotich'a. Szczególnie doceniam mnogość technik pomiarowych i co za tym idzie wyników zaprezentowanych w dysertacji oraz umiejętność ich syntezy.

Dlatego jednoznacznie stwierdzam, że oceniana tu praca doktorska mgr. Nelsona Kiprono Rotich'a. spełnia wszelkie ustawowe wymogi stawiane obecnie rozprawie doktorskiej, określone w stosownej Ustawie i stąd wnoszę o dopuszczenie jej Autora, p. mgr Nelsona Kiprono Rotich'a, do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

KIEROWNIK
Zakładu Fizykochemii Jądrowej
IFJ PAN

prof. dr hab. Jerzy W. Mietelski



Tłumaczenie:

1. Introduction

The technical civilization in which we live is full of contradictions resulting from the lack of balance of aspirations and values. Economic mechanisms that guide actions aimed at maximizing profit in a short period of time give rise to paradoxical situations. One of them is the generation of industrial waste in mass quantities, still containing many valuable raw materials, which remain stored in the form of heaps or sedimentation tanks, burdensome to the environment by occupying many habitats and having a negative impact on many ecosystems. At the same time, the same valuable raw materials are extracted from new deposits, in newly created mines, which also have a negative impact on the environment. The economic calculus that governs these processes still takes too little account of environmental costs, which are very difficult to estimate and difficult to build into the legal system. Moreover, this whole complex economic issue also has a very important political aspect. Some countries have majorised or even monopolized the global market for many rare metals, which are commonly present all over the globe in smaller or larger traces everywhere. Therefore, regardless of the purely economic cost-effectiveness calculation, i.e. based on today's realities, including mainly the prices of raw materials and energy, it is important to identify and prepare methods for assessing resources and obtaining many raw materials from the current industrial waste, which is a strategic reserve of a given country. This is the trend of issues in the doctoral dissertation of Mr. Nelson Kiprono Rotich, M.Sc., prepared at the Institute of Nuclear Chemistry and Technology in Warsaw under the supervision of Prof. Andrzej Chmielewski. A specific issue addressed by the thesis is the application of many radiation and conventional techniques in the development of hydrometallurgical processes for the recovery of critical and strategic metals. In order to carry out the work, a number of scientific institutions were cooperated, such as: AGH University of Technology in Krakow (AGH), Central Laboratory for Radiological Protection (CLOR) in Warsaw, Bruker Nano Analytical Corporation in Berlin, PD Instruments Corporation (Toszek, Poland), National Medicines Institute (NIL) in Warsaw and University of Warsaw (UW).

2. Description of the thesis.

The thesis is written in English and contains 214 pages. The main content is divided into six chapters. The dissertation also contains three appendices, a list of references, abstracts in Polish and English, as well as a list of abbreviations and a table of contents. The list of literature contains as many as 220 items. This is more than in a typical doctoral dissertation that I have recently dealt with. Appendix 1 contains a list of all 88 drawings included in the work along with the page where the drawing is located. Appendix 2 is an analogous list for the 10 tables included in the paper. Appendix 3 is a list of publications of the PhD student. According to it, the author of the dissertation discussed here is a co-author of 6 papers already published in peer-reviewed international journals, and two more have been sent for evaluation and possible printing. Of the latter two, the paper submitted to Nature Communications is particularly noteworthy. Its title suggests that it is not directly related to the dissertation and indicates the broader research interests of the PhD Student (the Author). Of these jointly prepared papers with the participation of the PhD Student, it is particularly noteworthy that



although these are multi-author works, in as many as five of them the PhD Student is the first on the list of authors.

The first chapter, entitled "Introduction", outlines the background of the work and thus explains the basic motivation behind undertaking this and not the other research. In general, it is a departure from the acquisition of new deposits for exploitation in favor of a fuller use of materials and raw materials that have already been partially processed or exploited in order to process and exploit them more fully. There is by all means a valuable approach to the Earth's natural resources. In this chapter, the concepts of strategic and critical materials are defined. The author notes that, unlike in the 1950s, at present the elements of almost the entire periodic table are already used technically and thus their resources have become valuable. The change is most visible in the range of rare earth elements and transition metals. The first chapter also defines the research problem to which the work is devoted. It concerns the possibility of obtaining valuable raw materials from industrial waste remaining in Poland after obtaining titanium, copper, zinc and lead from ores of these metals. A pressing research issue is the development of technology to maximize the recovery of sought-after metals of strategic and critical importance. As part of the work, several specific achievable goals were defined. The first of the specific objectives of the study is the use of radiative and conventional analytical methods such as TXRF, EDXRF, XRD, SEM, ICP-MS, WDXRF and portable EDXRF to characterize liquid and solid samples of industrial waste. The second inch is the use of radioisotope tracers for use in hydrometallurgical processes such as:

- Zn-65 produced in the MARIA reactor to investigate the on-line leaching processes of Zn from Ti ores and waste from the extraction of Cu and Zn-Pb ores.
- Mn-56 produced using a neutron generator in solutions formed from Ti ores and waste from the extraction of Cu and Zn-Pb ores to study the off-line leaching of Mn.
- The use of Hf-181 produced in the MARIA reactor to study the extraction of Hf from titanium ores.

The third objective is to use mass spectrometry (ICP-MS) to assess the recovery of selected strategic and critical metals from Ti ores and Zn-Pb ore tailings for six extractors.

This chapter also defines the research hypothesis. In short, it is the statement that the use of multiple measurement techniques largely based on radiation methods and mass spectrometry will allow for a detailed understanding of the studied resources and the achievement of the set goals.

The second chapter is entitled "Literature Review". It discusses the measurement techniques used and characterizes the key phenomena for the work performed, such as leaching, liquid-liquid extraction, extractants used, the specificity of extraction for transition metals and rare earth metals, and the use of radioisotope tracers. All descriptions are quite concise and essential, but correct and sufficiently describing a given issue or equipment.

The third chapter is entitled "Materials and Methods". It discusses the specific research equipment used and outlines the details of the measurement methods, including the preparation of samples for measurement. Due attention is paid to the issues of the quality of measurements obtained by measurements for reference materials.

The fourth chapter ("Results and Discussion") contains presentations of the results along with their discussion and discussion. This is an essential part of the work. On one hundred pages, the results of all the measurements, analyses and experiments are discussed



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

one by one. The results are presented in the form of clear tables and legible figures, and are discussed more synthetically in the accompanying text. My criticisms regarding the presentation of the numerical results are presented below, later in my review.

Chapter five contains a "Summary of the Findings". The author attempts to summarize the previous chapter by comparing various findings and juxtaposing the most important ones. Among other things, he states that mass spectrometry (ICP-MS) has proven to be a better method for assessing concentrations of rare earth elements than several methods based on the analysis of characteristic X-rays (EDXRF, WDXRF, TXRF). A comparison of the evaluation of leaching efficiency by activation analysis and X-ray fluorescence reveals some discrepancies of a systematic nature: NAA gives higher values of these ratings. Mass spectrometry again proved to be a more precise method than fluorescence analysis in the case of liquid-liquid extraction. Of the six extracts tested, D2EHPA proved to be the most effective. Aliquat 336, on the other hand, turned out to be the most selective extractant from chloride solutions. The author states that the measurements used by both mass spectrometry and various types of X-ray fluorescence confirmed the presence of significant amounts of the sought-after metals, while the mixer-settler method allowed for the optimization of processes.

The last, sixth chapter contains "Conclusions" as its title suggests. On eight pages of the text, the author enumerates, in 4 points with sub-points, the author again summarizes the entire work. I do not really understand the need for such a double summary, but the chapter itself defends itself as a kind of extended abstract of the entire work, containing a full and detailed summary.

3. Critical remarks

The work is prepared carefully. From the graphic side, it looks very good. As far as the form is concerned, one can only have reservations about the separation of subsections. In my opinion, they are not very clearly distinguished due to the use of exactly the same font as the main text to write their titles, without any space from the main text following the subtitle. But this only slightly interferes with reading the work.

My main criticism concerns the way the numerical results are presented. Not in all cases, or in fact in a minority of cases, the numerical values of measurement uncertainties appear in the text, which results in the fact that it is difficult to say whether, for example, two values for extraction efficiency differ significantly from each other or not. The author says that there is more here and less here, but the numbers are so similar that the reader wonders if this difference has any meaning? It is all the more frustrating for the reader that the attached figures, which illustrate the results, usually show graphically marked uncertainties, but they are not quoted in the discussions given in the text. This can then be found in a table or read from a drawing, since the uncertainties are revealed there. Unfortunately, this suggests that for the author uncertainties are of secondary importance and he does not attach due importance to them. And yet an empirical result is only meaningful if an estimate of the uncertainty of this result is given along with the given value of a given quantity (and, of course, the unit). Only then do we form an opinion about the true range of the result. A kind of derivative of this problem is the issue of the number of significant places where the result is presented. I must admit that I was a bit appalled by the result given on page 85, where the value of the concentration of eluted titanium was given as 3333559 $\mu\text{g/L}$, so with 7 significant digits instead of 3.33 (\pm uncertainty) g/L . Two places (maybe three?) after the decimal point is probably the real value with which this concentration can be known. The value of the analogous value for iron is given there as 24000000 $\mu\text{g/L}$, so at least already rounded, but



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

why not simply: 24.0 (\pm uncertainty) g/L ? Why is the unit micrograms per liter instead of the more reasonable use of grams in this case? After all, multiplicity prefixes are used precisely to present clear results in a flexible and reasonable way. Similarly, the results for other elements are given in a similar way. I guess that the author copied these results obtained from the apparatus, but it was his duty to refer to them critically and transform them into a rationally justified form. Similar problems with the lack of rounding unfortunately also appear at work in several other places. For example, on page 80, the result for Zn is given as "12,383 \pm 1000 mg/kg". Apart from the fact that maybe a little unnecessarily or unfortunately the comma is used here (having a different meaning in Polish and English), but why is the result not rounded if there is uncertainty rounded? By the way - fortunately, there is uncertainty given here. In general, the results presented in tables vary. The advantage is that uncertainties are given here, but not always correctly. Tables 2, 4 and 5 are among those with incorrectly stated uncertainties. Simply put, the number of digits significant in the uncertainty is too high in some cases of the results contained in them.

I noticed one other minor error, on page 105, figure 53 A has an incorrect description of the abscissa axes. It is there as a unit { $\%$ } and it should be {g/L}, which is happily explained to the reader who might be a bit confused by the value of 150% by a careful reading of the text on page 104.

A general critical remark in relation to the dissertation is a certain lack of information regarding the scale of the doctoral student's personal participation in the analyses performed here. I understand that such a multitude of measurement techniques and research equipment used and the number of cooperating institutions suggest largely team work, but it is a pity that the author did not specify exactly what his contribution to obtaining individual results consisted in? I hope that during the defense of the thesis it will be at least outlined.

4. Conclusion of the review.

I think that the objectives of the study have been achieved and the research hypothesis has been positively confirmed. The above minor critical remarks, mainly of an editorial nature, do not change my overall very high assessment of the doctoral dissertation of Nelson Kiprono Rotich, MSc. I particularly appreciate the multitude of measurement techniques and thus the results presented in the dissertation and the ability to synthesize them.

Therefore, I unequivocally state that the doctoral dissertation of Nelson Kiprono Rotich, M.Sc., evaluated here. meets all the statutory requirements for the doctoral dissertation, set out in the relevant Act, and therefore I request that its author, Mr. Nelson Kiprono Rotich, MSc, be admitted to the next stages of the doctoral procedure.

KIEROWNIK
Zakładu Fizykochemii Jądrowej
PAN
prof. dr hab. Jerzy W. Mietelski