



UNIWERSYTET GDAŃSKI



WYDZIAŁ CHEMII  
KATEDRA CHEMII I RADIOCHEMII ŚRODOWISKA



80-952 Gdańsk, ul. Wita Stwosza 63, tel: 58 5235251; e-mail: [bogdan.skwarzec@ug.edu.pl](mailto:bogdan.skwarzec@ug.edu.pl)

Prof. zw. dr hab. Bogdan Skwarzec  
Kierownik Katedry Chemii i  
Radiochemii Środowiska

Gdańsk, 11.02.2019

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Kamili Kołacińskiej pt. „Oznaczanie wybranych radionuklidów w chłodziwie reaktorowym z zastosowaniem metod analizy przepływowej” z Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie.**

Pani mgr Kamila Kołacińska odbyła w latach 2007-2012 studia I i II stopnia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Pracę magisterską pt. „Optoelektroniczne detektory przepływowe dedykowane do oznaczeń jonów amonowych” wykonała pod kierunkiem prof. Roberta Konckiego i obroniła ją z oceną celującą. Ponadto w roku 2015 ukończyła studia II stopnia z zakresu zarządzania projektami w Głównej Szkole Handlowej w Warszawie. Z dniem 1 grudnia 2012 roku mgr Kamila Kołacińska podjęła pracę w Laboratorium Jądrowych Technik Analitycznych IChTJ, jako uczestniczka Studium Doktoranckiego. Pracę doktorską wykonała pod promotorstwem prof. dra hab. Marka Trojanowskiego i przy promotorstwie pomocniczym dra hab. Edyty Łokas z Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie. Dorobek naukowy mgr Kamili Kołacińskiej jest znaczny i obejmuje współautorstwo 8 artykułów naukowych, z których 6 zostało opublikowanych w czasopismach naukowych o międzynarodowym zasięgu, takich jak: *Talanta*, *Analyst* i *Analytical Sciences* oraz jednego rozdziału w książce „Przepływowa analiza wstrzykowa” opublikowanej przez wydawnictwo Malamut (red. Krystyna Pyrzyńska). Wyniki swoich badań prezentowała na 7 konferencjach naukowych, w tym na 5 o zasięgu międzynarodowym. Rezultaty eksperymentów realizowanych w rozprawie doktorskiej mgr Kamila Kołacińska opublikowała w 3 prestiżowych czasopismach analitycznych, których sumaryczna wartość współczynnika wpływu IF przekracza 12. W trakcie realizacji doktoratu mgr Kamila Kołacińska odbyła staże naukowe na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wysp Balearskich (Majorka, Hiszpania, 08.2013-10.2013) oraz na Wydziale Inżynierii Środowiska i Nauk o Ziemi Uniwersytetu w Clemons (USA, stypendium Fundacji Fulbrighta, 08.2016-06.2017) oraz w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie (08.2014-10.2014). Uznaniem jej osiągnięć naukowych są liczne nagrody i wyróżnienia, jakie do tej pory otrzymała: nagrody

Dyrektora IChTJ (2013, 2017), nagrody za najlepsze wystąpienia ustne na Konferencji Radiochemii i Chemii Jądrowej w Lublinie (2016) i XIX Międzynarodowej Konferencji Wstrzykowej Analizy Przepływowej w Fukuoce (2014) oraz nagrodę za najlepszą pracę magisterską związaną z atomistyką ufundowanej przez Polskie Towarzystwo Nukleoniczne (2016).

Badania stanowiące przedmiot rozprawy doktorskiej mgr Kamili Kołacińskiej były realizowane w ramach strategicznego projektu badawczego „Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej” i dotyczyły opracowania metod analitycznych do monitorowania obecności wybranych radionuklidów w chłodziwie reaktorowym. Tematyka tych badań jest ze wszech miar aktualna i bardzo potrzebna, gdyż jest bezpośrednio związana z planami budowy energetyki jądrowej w naszym kraju. Kontrola radiochemiczna zanieczyszczeń wody chłodzącej jest jednym z najważniejszych zadań bezpiecznego funkcjonowania reaktora, którego praca może być zagrożona wskutek nieszczelności prętów paliwowych powstałych w skrajnych warunkach ciśnienia i temperatury. To głównie do wody z obiegu pierwotnego reaktora jądrowego trafiają produkty rozszczepienia w wyniku uszkodzeń i rozszczelnień koszulek paliwowych. Stąd potrzeba ciągłego monitorowania bezpieczeństwa pracy reaktora w oparciu o oznaczania wybranych radionuklidów strontu  $^{90}\text{Sr}$  i technetu  $^{99}\text{Tc}$ , czyli produktów rozszczepienia jądra  $^{235}\text{U}$  oraz plutonu  $^{239}\text{Pu}$  będącego rozszczepialnym produktem absorpcji neutronu przez jądro  $^{238}\text{U}$  w chłodziwie reaktorowym, za pomocą szybkich i wydajnych metod, jakimi są techniki przepływowe. Analiza przepływowa zaliczana jest do sprawnych zautomatyzowanych metod oznaczeń analitycznych, a w jej ramach sekwencyjna strzykowa analiza przepływowa z rotacyjnym zaworem reakcyjnym (SIA-LOV, Subsequentiaial Injection Analysis - Lab-on-Valve) należy obecnie do najczęściej stosowanych pomiarów przepływowych ze wstrzyknięciem próbki.

Rozprawa doktorska mgr Kamili Kołacińskiej jest typową monografią zawierającą wstęp, część literaturową, doświadczalną, którą kończy spis literatury. Do rozprawy dołączono również listę prac opublikowanych i wystąpień konferencyjnych oraz bardzo potrzebny wykaz stosowanych skrótów.

W części literaturowej rozprawy, składającej się z 68 stron, Doktorantka opisała podstawy teoretyczne oraz zastosowania i metody przetwarzania analizy przepływowej, jak również scharakteryzowała analityczne techniki pomiarowe (spektrometria mas MS i metody radiometryczne) oznaczania badanych radionuklidów. W kolejnych rozdziałach pracy doktorskiej zawarła opis wybranych zagadnień związanych z bezpieczeństwem pracy reaktora lekkowodnego typu ciśnieniowego PWR oraz jego najważniejszych składników takich jak:

rdzeń reaktora, proces rozczepienia jądra, chłodziwo reaktorowe oraz pręty paliwowe i ich nieszczelności wraz z ich monitorowaniem. Za bardzo istotne uważam zamieszczenie rozdziału poświęconego właściwościom fizykochemicznym oznaczanych radionuklidów oraz ich występowaniu w środowisku przyrodniczym. Na tle stosowanych metod przedstawiła aktualny stan wiedzy na temat dotychczasowych zastosowań analizy przepływowej do oznaczania  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$  oraz  $^{239}\text{Pu}$  w wodach reaktorowych i próbkach przyrodniczych.

Głównym celem rozprawy doktorskiej mgr Kamili Kołacińskiej było opracowanie szybkich zautomatyzowanych metod przepływowych do ciągłego monitorowania wybranych radionuklidów w chłodziwie reaktorowym oraz wód w próbkach środowiskowych. Wybór analizy przepływowej SIA-LOV do realizacji postawionego celu jest uzasadniony licznymi jej zaletami, które prowadzą do usprawnienia oznaczeń radioizotopów w analizowanych próbkach wód. Aby zrealizować wyznaczony cel, Doktorantka dokonała opracowania oryginalnych metod przepływowych do oznaczania wybranych radionuklidów w próbkach wody pochodzącej z chłodziwa reaktorowego (z reaktora jądrowego MARIA w Świerku), ze ścieków z przechowalnika odpadów (na terenie IChTJ), z basenu przechowalnika dla wypalonego paliwa (dostarczone przez ZUOP) oraz z rzek Świder (w okolicy NCBJ) i Wisły (przy moście Poniatowskim) za pomocą przepływowych systemów pomiarowych SIA-LOV.

Część doświadczalna rozprawy, napisana na 133 stronach, zawiera szczegółowe opisy stosowanej aparatury pomiarowej oraz procedur radiochemicznych oznaczania badanych radionuklidów. Zaprezentowane w rozprawie doktorskiej wyniki oznaczeń  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$  i  $^{239}\text{Pu}$  Doktorantka uzyskała, stosując kwadrupolową spektrometrię mas z jonizacją plazmy indukcyjnie wzbudzonej (MS-ICP, model ELAN 6000 DRC II marki Perkin Elmer, USA), spektrometr promieniowania  $\beta^-$  z detektorem ciekłoscyntylacyjnym (do oznaczenia aktywności  $^{90}\text{Sr}$ ) (model Wallac Guardian 1414-003, firma GMI, USA), detektor ciekłoscyntylacyjny (do oznaczenia aktywności  $^{239}\text{Pu}$ , model Tri-Carb 2700TR, firmy Perkin Elmer, USA) oraz przepływowy spektrometr promieniowania  $\gamma$  (GENIE 2000 z detektorem HPGe (do oznaczenia strontu) (Canberra Gamma Spektrometry, USA). Sprawdzenie rzetelności analitycznej i oceny błędów oznaczeń badanych radionuklidów z użyciem opracowanych przez siebie metod przepływowych dokonała analizując materiały referencyjne z National Physics Laboratory (Wielka Brytania). Na podstawie opracowanych procedur analitycznych Doktorantka określiła minimalne aktywności radionuklidów w analizowanych próbkach wód w wysokości odpowiednio:  $14,5 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$  dla  $^{90}\text{Sr}$ ,  $6,00 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$  dla  $^{99}\text{Tc}$  oraz  $88 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$  dla  $^{239}\text{Pu}$ . Ponadto, dla pomiarów techniką ICP-MS obliczyła granice wykrywalności, odzysk oraz precyzję oznaczeń dla poszczególnych radioizotopów odpowiednio na:  $30 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

73-101% i 7,4-13% dla  $^{90}\text{Sr}$ ,  $0,24 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , 80-100% i 4-20% dla  $^{90}\text{Tc}$  oraz  $4,0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , 72-104% i 5-8,8% dla  $^{239}\text{Pu}$ . Można z przekonaniem stwierdzić, że otrzymane przez Doktorantkę wyniki pomiarów  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$  oraz  $^{239}\text{Pu}$  w analizowanych próbkach są rzetelne i miarodajne.

Oznaczenia  $^{90}\text{Sr}$  w próbkach chłodziwa reaktorowego i wód powierzchniowych Doktorantka prowadziła z wykorzystaniem układu przepływowego do wstępnego przetwarzania, a następnie dokonała jego pomiaru w spektrometrze mas ICP-MS. Procedurę zateżania analitu prowadziła w dwóch wariantach: dla wysokoaktywnych (rzędu  $\text{kBq}\cdot\text{L}^{-1}$ ) oraz dla niskoaktywnych (rzędu  $\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ ) próbek. W wariacie pierwszym próbkę chłodziwa kierowała bezpośrednio na kolumnę wypełnioną złożem Sr-resin, a następnie zaadsorbowany  $^{90}\text{Sr}$  wymywała wodą dejonizowaną. W przypadku analizy próbek niskoaktywnych dokonała wstępnego zateżania  $^{90}\text{Sr}$  na żywicy kationowymiennej (Dowex 50Wx8), a następnie jego wymycia za pomocą  $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  kwasu azotowego(V), po czym wprowadzała analit na złożo Sr-resin i po desorpcji strontu dokonywała jego pomiaru w spektrometrze mas ICP-MS. Jako metodę porównawczą oznaczenia aktywności  $^{90}\text{Sr}$  w analizowanych próbkach zastosowała pomiary radiometryczne za pomocą ciekłego scyntyлятора OptiPhase HiSafety 3. Ten etap badań został wykonany w Laboratorium Analiz Promieniotwórczych w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie, w ramach współpracy z dr hab. Edytą Łokas i dzięki uprzejmości prof. dr hab. Jerzego Mietelskiego.

Oznaczenie  $^{99}\text{Tc}$  w analizowanych próbkach wód mgr Kamila Kołacińska prowadziła w układzie SIA-LOV, w którym zachodziły procesy wstępnego przetwarzania próbki i zateżania analitu oraz jego oczyszczania od pozostałych składników matrycy z użyciem żywicy ekstrakcyjnej TEVA (sorbent, w którym na ziarnach hydrofobowych polimeru w warstewce rozpuszczalnika organicznego osadzona jest czwartorzędowa sól amoniowa Aliquat 336) i anionowymiennej Dowex 1x4. Pomiaru  $^{99}\text{Tc}$  dokonała *off-line* w spektrometrze mas ICP-MS.

Badania dotyczące opracowania przepływowych procedur przetwarzania próbki do oznaczeń  $^{239}\text{Pu}$  Doktorantka prowadziła na Wydziale Inżynierii Środowiska i Nauk o Ziemi na Uniwersytecie w Clemson (USA) w ramach stażu naukowego, a po jego zakończeniu kontynuowała w IChTJ. Do oznaczania  $^{239}\text{Pu}$  w analizowanych próbkach wód zastosowała zarówno metodę radiometryczną w postaci ciekłej scyntytacji, głównie do określenia optymalizacji procesu rozdziału plutonu od potencjalnych interferentów z zastosowaniem żywicy jonowymiennych vTHDGA (winylotetraheksylo-diglikoamid) oraz DGA-b (diglikoamid), jak również metodę spektrometryczną, głównie do badania optymalizacji warunków pracy spektrometru mas ICP-MS. Przed wykonaniem tych badań dokonała syntezy

stosowanej przez siebie żywicy vTHDGA oraz opracowała i zoptymalizowała dwie przepływowe procedury przetwarzania próbki do oznaczeń plutonu przy jej użyciu, jak również złoża DGA-b. Obie procedury zostały przystosowane do oznaczeń  $^{239}\text{Pu}$  w próbkach wód z użyciem ICP-MS. Metodą radiometryczną przebadła natomiast proces eliminacji interferentów mogących zakłócić oznaczenie aktywności  $^{239}\text{Pu}$ , uwzględniający obecność uranu ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) strontu  $^{90}\text{Sr}$ , itru  $^{90}\text{Y}$  (żywica DGA-b) oraz toru  $^{232}\text{Th}$  (żywica vTHDGA).

W końcowej części rozprawy Doktorantka przedstawiła wnioski wynikające z przeprowadzonych badań oraz wykaz 300 pozycji literaturowych, które w sposób wyczerpujący wprowadzają w zagadnienia stanowiące przedmiot i treść rozprawy doktorskiej.

Wyniki pomiarów  $^{90}\text{Sr}$  otrzymane przez Doktorantkę są rzetelne i miarodajne analitycznie. Mgr Kamila Kołacińska dokonała optymalizacji poprzez dobór warunków pomiarowych oraz komputerowe zaprogramowanie przebiegu procesów przetwarzania próbki analitycznej w układzie przepływowym SIA-LOV. Doktorantka porównała, na przykładzie oznaczeń  $^{99}\text{Tc}$ , żywicę ekstrakcyjną z polimerowaną żywicą jonowymienną, a na przykładzie  $^{90}\text{Sr}$  zbadała możliwość zastosowania kolumny upakowanej żywicą ekstrakcyjną do chromatograficznego rozdzielania  $^{90}\text{Sr}$  od innych radionuklidów w sprzężonych układach LC/ICP-MS. Mgr Kamila Kołacińska zmodyfikowała również kolumny chromatograficzne eterem koronowym w celu selektywnej ekstrakcji strontu. Zastosowała mikrogramowe złoża żywic ekstrakcyjnych do badania kinetyki procesów sorpcji i desorpcji oraz selektywności w stosunku do pierwiastków, które są źródłem interferencji w spektrometrii mas (MS). Ponadto, zsyntezowała sorbent diglikoamidowy z ligandem kowalencyjnie unieruchomionym na kopolimerze styrenu i diwinylobenzenu oraz zastosowała go do przepływowych oznaczeń  $^{239}\text{Pu}$ .

Najbardziej istotne wnioski wpływającymi z przeprowadzonych przez mgr Kamilę Kołacińską badań naukowych w ramach rozprawy doktorskiej są następujące:

1. Opracowanie nowych procedur analitycznych umożliwiających oznaczanie radionuklidów  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$  oraz  $^{239}\text{Pu}$  zarówno w próbkach wysoko- jak i niskoaktywnych z zastosowaniem analizy przepływowej SIA-LOV,
2. Zastosowanie żywicy jonowymiennej Dowex 1x4 i ekstrakcyjnej TEVA oraz optymalizacja procesu oznaczania  $^{99}\text{Tc}$  w próbkach wód o zróżnicowanej aktywności,
3. Zsyntezowanie i scharakteryzowanie nowej żywicy vTHDGA oraz jej zastosowanie wraz z żywicą DGA-b do oznaczania  $^{239}\text{Pu}$  w analizowanych próbkach wód techniką analizy przepływowej w układzie SIA-LOV.

Praca doktorska mgr Kamili Kołacińskiej jest znacząca i nowatorska pod względem naukowym i dobrze udokumentowana, a część jej wyników została już opublikowana w renomowanych czasopismach analitycznych. Rozprawa została napisana poprawną polszczyzną, choć Doktorantka nie uniknęła błędów edytorskich oraz nieścisłości związanych z nazewnictwem. Po pierwsze, zbyt często używane są określenia z terminologii angielskojęzycznej, takie jak: defekt, detekcja, dystrybucja, limit czy indykator, podczas gdy w języku polskim mamy ich dobre odpowiedniki: uszkodzenie, oznaczenie, rozmieszczenie, granica czy wskaźnik. Druga moja uwaga dotyczy mało precyzyjnych określeń, takich jak: ciekłe liczniki scyntylicyjne zamiast liczniki ciekłoscyntylicyjne (str. 28); krzywa dystrybucji mas izotopów (str. 46) to krzywa wydajności produktów rozszczepienia  $^{235}\text{U}$  (str. 46); specyfikacja wody reaktorowej (str. 49, rys. 3) raczej parametry chemiczne wody reaktorowej; stały monitoring, raczej stałe monitorowania (str. 79). W spisie literatury znalazły się niejasności, proszę o ich wyjaśnienie i uściślenie, głównie w przypisach nr: 94, 135, 205, 251 i 294. Poza tym, w odnośniku 263, błędnie napisano nazwisko Z. Samczyński. Chciałbym również zapytać Doktorantkę, jaka jest jej opinia na temat możliwości zastosowania opracowanych i zoptymalizowanych procedur do oznaczania  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$  oraz  $^{239}\text{Pu}$  w wodach naturalnych (konsumpcyjne, rzeczne i morskie) i co należałoby zrobić z zawiesiną po ich przefiltrowaniu?

Reasumując, chciałbym podkreślić, że moje uwagi dotyczące edycji rozprawy, nie wpływają na ogólnie bardzo pozytywną ocenę całości pracy doktorskiej. Mgr Kamila Kołacińska wykazała się dużą samodzielnością w realizacji zaplanowanych badań naukowych oraz w wykonaniu trudnych, z punktu widzenia analitycznego pomiarów radioizotopów  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$  i  $^{239}\text{Pu}$  w próbkach wód techniką analizy przepływowej. Doktorantka uzyskała szereg wartościowych rezultatów naukowych, pozwalających na badanie procesu bezpieczeństwa pracy reaktora poprzez szybką analizę radionuklidów  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$  i  $^{239}\text{Pu}$ , uwalnianych z uszkodzonych prętów paliwowych do chłodziwa reaktorowego. Otrzymana przez mgr Kamilę Kołacińską wyniki pomiarów analitycznych i radiometrycznych mogą być podstawa do wdrożenia procesu ciągłego monitorowania pracy reaktora. Ponadto, niektóre procedury analityczne mogą być zastosowane do badania stopnia skażenia wód naturalnych radioizotopami, pochodzącymi z paliwa jądrowego. Ma to szczególne znaczenie w przypadku zaistnienia awarii związanej z wyciekiem do środowiska wód reaktorowych, głównie z obiegu pierwotnego.

W moim przekonaniu przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr Kamili Kołacińskiej spełnia wymogi ustawowe (ustawa 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), jakim powinna odpowiadać rozprawa doktorska i wnioskuję o jej dopuszczenie przez Radę Naukową Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie do dalszych etapów postępowania związanego z nadaniem mgr Kamili Kołacińskiej stopnia doktora z dziedziny nauk chemicznych w zakresie chemii. Jednocześnie biorąc pod uwagę nowatorskość wyników badań analitycznych zawartych w rozprawie oraz znaczny dorobek naukowy (publikacyjny) wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Kamili Kołacińskiej.

B. Skłodowska



UNIWERSYTET GDAŃSKI



WYDZIAŁ CHEMII  
KATEDRA CHEMII I RADIOCHEMII ŚRODOWISKA



CHEMIA UG

80-952 Gdańsk, ul. Wita Stwosza 63, tel: 58 5235251; e-mail: [bogdan.skwarzec@ug.edu.pl](mailto:bogdan.skwarzec@ug.edu.pl)

Prof. zw. dr hab. Bogdan Skwarzec  
Kierownik Katedry Chemii i  
Radiochemii Środowiska

Gdańsk, 11.02.2019

Wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Kamili Kołacińskiej pt "Oznaczanie wybranych radionuklidów w chłodziwie reaktorowym z zastosowaniem metod analizy przepływowej"

### Uzasadnienie

Wyniki badań zaprezentowane przez mgr Kamilę Kołacińską w rozprawie doktorskiej są nowatorskie i wnoszą dużo nowości naukowej w zakresie analizy radionuklidów w próbkach wód. Ponadto opracowane przez Doktorantkę procedury analityczna z zastosowaniem analizy przepływowej SIA-LOV, są przyszłościowe i ich dalsza kontynuacja powinna doprowadzić do opracowania szybkich i tańszych metod oznaczania radionuklidów, nie tylko w chłodziwie reaktorowym, ale także w próbkach środowiskowych. W rezultacie, nowe analityczne metody oznaczania tych radionuklidów będą alternatywą do stosowanych obecnie czasochłonnych, kosztowych i trudnych analitycznie metod separacji i oznaczania aktywności emiterów promieniowania alfa i beta. Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzenia oraz dotychczasowy dorobek publikacyjny Doktorantki, obejmujący artykuły w prestiżowych czasopismach analitycznych, wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Kamili Kołacińskiej.

*B. Skwarzec*