



UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI
WYDZIAŁ CHEMII

ul. Gronostajowa 2, 30-387 KRAKÓW
tel. (12) 686-24-11; fax: (12) 633-22-32

Kraków, 4 lutego 2019 r.

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr Kamili Kołacińskiej
pt. „Oznaczanie wybranych radionuklidów w chłodziwie reaktorowym z zastosowaniem
analizy przepływowej”

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Kamili Kołacińskiej należy do prac z zakresu chemii analitycznej. Autorka podjęła w niej problem opracowania metod analizy przepływowej dostosowanych do oznaczania radionuklidów ^{90}Sr , ^{99}Tc i ^{239}Pu i zastosowania tych metod do kontroli zawartości tych analitów w chłodziwie reaktorowym. Praca powstała w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie pod opieką naukową prof. dr hab. Marka Trojanowicza – uznanego w świecie autorytetu w chemii analitycznej, a w szczególności w dziedzinie analizy przepływowej. Badania wchodzące w skład pracy Autorka wykonała w ramach projektu UE pt. „Technologie wspierające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej”.

Wszystkie metody analizy ilościowej składają się z dwóch zasadniczych etapów – przygotowania próbki badanego materiału do pomiaru i wykonania pomiaru sygnału charakterystycznego dla oznaczanego składnika próbki (analitu) za pomocą określonego instrumentu. Wobec możliwości wyboru i wykorzystania do celów analitycznych wielu wysoko wyspecjalizowanych, szybkich i dokładnych instrumentów pomiarowych, etap wstępnego przygotowania próbki jest na ogół o wiele bardziej czasochłonny, żmudny i skomplikowany. Aby pokonać te trudności, już kilkadziesiąt lat temu zaproponowano techniki przepływowe, polegające na transporcie próbki do aparatu pomiarowego w formie strumienia cieczy i ustaleniu jej warunków fizykochemicznych w trakcie tego transportu. Z biegiem czasu wykazano, że takie postępowanie pozwala nie tylko na pełną instrumentalizację i automatyzację procesu analitycznego, ale może wpłynąć dodatkowo na poprawę jakości stosowanych metod analitycznych. Niestety, mimo szybkiego metodologicznego, instrumentalnego i aplikacyjnego rozwoju analiza przepływowa ciągle nie cieszy się w naszym kraju należyтым zainteresowaniem tak od strony naukowej, jak i w sensie jej wykorzystania w laboratoriach analiz usługowych. Wszelkie zatem próby wykazywania jej zalet i użyteczności w formie prac dostępnych dla krajowego czytelnika są bardzo cenne.

Równie istotnym aspektem pracy doktorskiej p. mgr Kołacińskiej jest zastosowanie analizy przepływowej do oznaczania radionuklidów. W przypadku tego typu badań proces analityczny jest z reguły bardzo złożony i opanowanie wszelkich trudności w celu uzyskania rzetelnych i miarodajnych wyników wymaga od analityka szczególnie dużej wiedzy, umiejętności i staranności. Dodatkowo, badania te mają cenne walory praktyczne, z natury rzeczy przyczyniają się bowiem do ujawniania stopnia zagrożenia ze strony materiałów promieniotwórczych na środowisko, a w konsekwencji stwarzają możliwość podejmowania odpowiednich kroków w celu minimalizacji i zapobiegania tym zagrożeniom.

Tematykę pracy uważam zatem za bardzo ważną i aktualną zarówno z naukowego, jak i aplikacyjnego punktu widzenia.

Praca doktorska liczy 227 stron i jest podzielona zasadniczo na trzy części: literaturową, opisującą cel badań i część doświadczalną. Część literaturowa jest poprzedzona spisem stosowanych skrótów i symboli, streszczeniem pracy w językach polskim i angielskim oraz krótkim wstępem uzasadniającym podjęcie określonej tematyki, a na końcu rozprawy Autorka zamieściła wykaz swoich opublikowanych prac naukowych i konferencji, w których brała udział. W trakcie redakcji pracy Autorka korzystała aż z 300 pozycji literaturowych, na które złożyły się głównie książki monograficzne i artykuły zamieszczone w fachowych czasopismach naukowych.

W części literaturowej (88 stron) Doktorantka najpierw ogólnie zapoznała czytelnika z koncepcją analizy przepływowej i jej predyspozycjami do oznaczania radionuklidów, dalej szeroko omówiła zasadę działania reaktora jądrowego i zagadnienia związane z bezpieczeństwem jego pracy, a następnie przedstawiła właściwości, charakterystykę (w tym występowanie w chłodziwie reaktorowym) i metody oznaczania badanych w pracy izotopów promieniotwórczych: ^{90}Sr , ^{99}Tc i ^{239}Pu . Ostatnim fragmentem tej części pracy jest wnikliwy przegląd dotychczasowych podejść do oznaczania wymienionych radionuklidów technikami analizy przepływowej. Całość jest napisana w stosunkowo zwięzły, ale bardzo interesujący sposób, świadczący o dużym zainteresowaniu Autorki wybraną tematyką, o jej dużej wiedzy w tym zakresie i o bardzo dobrym przygotowaniu do podjęcia badań eksperymentalnych.

Następna część pracy to dwustronicowy tekst, w którym Doktorantka nie tylko określiła główny cel pracy („... konstrukcja i optymalizacja funkcjonowania przepływowych systemów pomiarowych generacji SIA-LOV do oznaczeń ^{90}Sr , ^{99}Tc i ^{239}Pu w chłodziwie reaktorowym i próbkach środowiskowych”), ale również przedstawiła zakres i przebieg badań z wyróżnieniem celów cząstkowych jakie przyświecały kolejnym etapom badawczym. Niestety, całość sprawia wrażenie, jakby została napisana po zakończeniu prac doświadczalnych i była w istocie krótkim ich streszczeniem. W moim odczuciu nie jest to właściwe podejście, bo z natury rzeczy cel badań powinien być zdefiniowany przed ich podjęciem i pozostawać niezmienny niezależnie od tego, czy został częściowo, całkowicie, czy z nadmiarem osiągnięty. Lepiej zatem było poprzestać na krótkim, jasnym jego sformułowaniu, a cały tekst włączyć tradycyjnie do części doświadczalnej.

W części doświadczalnej Autorka najpierw zapoznała czytelnika z używaną w trakcie badań bazą aparaturową i odczynnikową, a następnie podała dokładnie budowę i parametry układów przepływowych stosowanych w badaniach, parametry pracy detektora, a także szczegółowo opisała procedury prowadzące do oznaczenia poszczególnych analitów. W kolejnym rozdziale przedstawiła otrzymane wyniki wraz z ich dyskusją, a na końcu zarysowała wnioski wyciągnięte z całości prac własnych. Badania doświadczalne podzieliła na trzy części dotyczące kolejno oznaczania ^{90}Sr , ^{99}Tc i ^{239}Pu . We wszystkich przypadkach oznaczenia Autorka wykonywała techniką analizy przepływowej z rotacyjnym zaworem reakcyjnym typu Lab-on-Valve w połączeniu ze spektrometrem mas jako przyrządem detekcyjnym. W przypadku oznaczania ^{90}Sr podjęła również próbę zastosowania chromatografii cieczerwowej z detekcją ICP-MS.

Prace doświadczalne zostały wykonane w większości w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej. Część badań dotyczących oznaczania ^{239}Pu Autorka zrealizowała w ramach stażu naukowego w Uniwersytecie w Clemson (USA), a oznaczenia radiometryczne ^{90}Sr wykonano w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie.

Badania doświadczalne Doktorantka przedstawiła w sposób klarowny i wnikliwy. Wykonała je w sposób bardzo staranny, logiczny i systematyczny w pełni osiągając wytyczone cele. Podchodząc do opracowania kolejnych metod zachowywała ogólnie przyjęte zasady postępowania w takich przypadkach, tzn. najpierw dogłębnie optymalizowała warunki przetwarzania próbek, następnie badała potencjalne efekty interferencyjne, dokonywała charakterystyki analitycznej rozpatrywanych metod, a na koniec sprawdzała ich użyteczność i wiarygodność analizując próbki rzeczywiste. Na podkreślenie zasługuje wykazana przez nią poprawność i wnikliwość podejścia do rozwiązywania poszczególnych problemów analitycznych: w badaniach potencjalnych oddziaływań składników próbki brała pod uwagę te, które mogły zachodzić zarówno podczas procesu izolacji analitu (efekty chemiczne), jak i detekcji (monoatomowe i poliatomowe efekty spektralne), dokładność opracowanych metod w większości przypadków oceniała na podstawie wyników otrzymanych dla próbek referencyjnych (służących do badań biegłości laboratoriów), a na etapie weryfikacji tych metod nie ograniczyła się jedynie do analizy chłodziwa reaktorowego, ale również zbadała próbki innego rodzaju (m.in. próbki wód rzecznych i ścieków).

Szczególnie dużo wysiłku Autorka poświęciła – co jest oczywiste w przypadku oznaczania izotopów promieniotwórczych – etapowi przetwarzania próbek w celu osiągnięcia maksymalnej czułości i selektywności. I tak, w opracowanej przez nią metodzie oznaczania ^{90}Sr próbka przepływa przez złoża o charakterze ekstrakcyjnym i jonowymiennym w celu zarówno usunięcia przewidywanych interferencji, jak i zateżenia próbki. Metoda oznaczania ^{99}Tc złożona jest z dwóch opcjonalnych procedur uwzględniających dwie żywice o odmiennym mechanizmie działania. Dla oznaczania ^{239}Pu Autorka zaproponowała całkiem nowy materiał umożliwiający efektywne i skuteczne przygotowanie próbki do pomiaru. Właściwy dobór, badanie właściwości i testowanie tych materiałów – wszystko to wymagało od niej nie tylko ogromnej pracowitości i skrupulatności, ale

przede wszystkim dużej wiedzy i intuicji badawczej. O tej dojrzałości naukowej Doktorantki świadczy wykazywana w wielu miejscach rozprawy (na str. 121, 162 i innych) umiejętność konfrontacji rezultatów swoich dociekań i doświadczeń z wynikami uzyskanymi przez innych autorów i wyciąganie trafnych spostrzeżeń i wniosków z tego wypływających.

Naturalną konsekwencją tak prowadzonych badań jest ich nowatorski charakter o dużym ładunku naukowym. Do najważniejszych elementów innowacyjności należy zaliczyć przede wszystkim dostosowanie rozpatrywanych procedur analitycznych do warunków przepływowych w układach pracujących nowoczesną techniką typu SIA-LOV z detekcją ICP-MS. Opracowane na tej bazie metody, w dużej mierze pionierskie, charakteryzują się nie tylko bardzo dobrymi parametrami analitycznymi, ale pozwalają na wykonywanie analiz w sposób szybki, ze stosunkowo niewielkim zużyciem odczynników i ograniczoną produkcją odpadów. Za bardzo cenne uważam również propozycje zastosowania nowych, dokładnie sprawdzonych żywic zapewniających efektywne przetworzenie próbek pod kątem oznaczenia rozpatrywanych w pracy nuklidów. Elementów nowości naukowej jest w pracy dużo więcej i trudno jest je tutaj wszystkie wymieniać; najlepszym dowodem tego typu walorów przedstawionych badań jest fakt ukazania się drukiem ich wyników w pięciu artykułach opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych z tzw. listy filadelfijskiej (Talanta, Analyst) i w dwóch rozdziałach książek monograficznych.

Należy również podkreślić ten bardzo ważny aspekt rozprawy, że opracowane metody są dostosowane do oznaczania pierwiastków promieniotwórczych. Nieuchronny rozwój energetyki jądrowej w Polsce z pewnością będzie wymagał posługiwania się innowacyjnymi narzędziami badawczymi, które w jak największym stopniu zapewnią kontrolę bezpieczeństwa pracy reaktorów jądrowych. W moim odczuciu, kierunek badawczy zaprezentowany w rozprawie jak najbardziej odpowiada właśnie tym oczekiwaniom.

W pracy doktorskiej p. mgr Kołacińskiej nie dostrzegłem zasadniczych błędów i uchybień merytorycznych. Pewne niewielkie zastrzeżenia, częściowo z pewnością dyskusyjne, dotyczą następujących aspektów:

- We fragmentach dotyczących oddzielania analitów od innych składników próbki Autorka niejednokrotnie niepotrzebnie operuje symboliką wskazującą na konkretny izotop tego analitu (np. ^{90}Sr na str. 66), co może sugerować, że mechanizm i efektywność tego procesu zależą od formy izotopowej pierwiastka (najlepiej w takich przypadkach operować pełną jego nazwą),
- Dziwi nieco brak porównania pod względem analitycznym i ekonomicznym opracowanych przez Autorkę metod z innymi metodami zastosowanymi do oznaczania tych samych analitów. Porównanie takie, opatrzone stosownym komentarzem i umieszczone w rozdziale „Wnioski” mogłoby w znacznym stopniu wzbogacić ten ważny fragment pracy.
- Szkoda, że w przypadku badania chemicznych efektów interferencyjnych Autorka nie zastosowała metody dodatków wzorca, co mogłoby dać wstępne informacje na temat występowania

interferencji w próbce bez konieczności badania potencjalnych oddziaływań pochodzących ze strony poszczególnych pierwiastków z osobna.

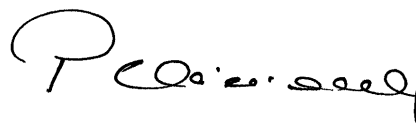
Praca jest zredagowana bardzo starannie. Zamieszczone rysunki i tabele są dobrze dobrane, czytelne i opatrzone wyczerpującymi opisami. Autorka posługuje się ładnym i klarownym językiem, bez używania zwrotów anglojęzycznych i żargonowych, stosując z reguły – co z mojego punktu widzenia jest szczególnie ważne i godne podkreślenia – poprawną nomenklaturę analityczną. Jedyne zauważone przeze mnie uchybienia tej natury dotyczą określeń:

- „rozdzielanie analitu od pierwiastków przeszkadzających” (np. str. 66, 205), zamiast „oddzielenie analitu ...”
- „wymycie interferencji” (np. na rys. 32) lub „rozdzielenie analitu od interferencji” (str. 207); pojęcie „interferencja” oznacza zjawisko (polegające w tych przypadkach na przeszkadzaniu ze strony innych substancji w wymyciu analitu ze złoża), a zatem interferencja nie może ono ulegać wymyciu ani oddzieleniu, a jedynie usunięciu lub eliminacji,
- „zatręzenie analitu” (np. na str. 35) - zamiast „zatręzenie próbki” w analogii do „rozcieńczenia próbki” - choć z drugiej strony zwrot ten bardzo dobrze oddaje istotę rzeczy i trudno go zastąpić innym równie związłym i trafnym określeniem,

Powyższe uwagi nie wpływają w najmniejszym stopniu na bardzo wysoką ocenę recenzowanej pracy doktorskiej. Jest ona bardzo wartościowa tak pod względem naukowym, jak i aplikacyjnym.. Świadczy o dużej wiedzy, pracowitości i samodzielności badawczej Autorki, a także o swobodzie poruszania się w różnorodnych, niejednokrotnie specyficznych i trudnych zagadnieniach chemicznych.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska Pani mgr Kamili Kołacińskiej spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim (ustawa a dnia 14 marca 2003 r., Dz. Ustaw Nr 65, poz. 595) i stawiam wniosek o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr Kamili Kołacińskiej biorąc pod uwagę wyjątkowo dużą wartość innowacyjną i wysoką jakość analityczną wykonanych przez nią badań, a także duże znaczenie praktyczne opracowanych metod analitycznych.



Prof. dr hab. Paweł Kościelniak