

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Igi Zuby pt. „Podstawowa procedura pomiarowa odniesienia oznaczania chromu metodą radiochemicznej neutronowej analizy aktywacyjnej (RNAA) i jej zastosowanie w procesie certyfikacji materiałów odniesienia dla nieorganicznej analizy śladowej”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Laboratorium Jądrowych Technik Analitycznych Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej pod kierunkiem dr hab. Haliny Polkowskiej – Motrenko, prof. nadzw. IChTJ.

Problematyka tej rozprawy leży w zakresie zapoczątkowanych przez prof. Dybczyńskiego i z powodzeniem kontynuowanych przez prof. Polkowską – Motrenko prac dotyczących zastosowania radiochemicznej neutronowej analizy aktywacyjnej (RNAA) do oznaczania kolejnego pierwiastka, w tym przypadku chromu, jako metody podstawowej tj. metody o najwyższej jakości pomiarowej, opartej na teorii opisanej matematycznie wraz z oceną niepewności. Należy pokreślić, że zakres pracy nie kończy się na opracowaniu metodyki oznaczania śladów chromu w próbkach środowiskowych ale obejmuje także wykorzystanie opracowanej metody do certyfikacji tego pierwiastka w kilku nowych, polskich materiałach referencyjnych (SRM). Jak wykazały międzylaboratoryjne badania porównawcze, w których wzięło udział 50 laboratoriów, przeprowadzone dla 3 nowych materiałów SRM w latach 2011-2015, możliwe było przypisanie wartości certyfikowanej dla Cr tylko dla jednego ze standardów. Zgodnie z przyjętą procedurą certyfikacji rozrzut wyników nadesłanych przez laboratoria uniemożliwił ustalenie wartości certyfikowanej dla pozostałych dwóch SRM. Duży rozrzut wyników dla obserwowanych stężeń chromu w tych standardach, na poziomie 150-200 ng/g tkanki biologicznej, potwierdza potrzebę przygotowania materiałów referencyjnych dla chromu w zakresie 100 ng/g i poniżej. Mogę potwierdzić to również na podstawie własnego doświadczenia (co prawda z lat 80-tych ubiegłego wieku), kiedy dostępny był bodajże jedyny standard NBS SRM 1643a (pierwiastki



śladowe w wodzie) z certyfikowaną wartością dla Cr, natomiast nie podawano wartości Cr w innych popularnych standardach takich jak Oyster Tissue czy Bovine Liver.

Dlatego z uznaniem należy podkreślić inicjatywę p. prof. Polkowskiej -Motrenko podjęcia tej tematyki, która zaowocowała dwiema publikacjami i przygotowaniem recenzowanej rozprawy doktorskiej. Na wstępie muszę dodać, że wbrew pozorom zadanie, którego realizacji podjęła się doktorantka nie było łatwe, ponieważ istnieje kilkanaście metod oznaczania chromu całkowitego i specjacji jego form występowania w środowisku.

Opracowanie metody podstawowej dla danego pierwiastka związane jest ze spełnieniem kilku wymogów. Jak słusznie zaznacza doktorantka w nieorganicznej analizie śladowej tylko dwie metody spełniają kryteria podstawowej metody pomiarowej:

- spektrometria mas z rozcieńczeniem izotopowym (ID MS) oraz
- neutronowa analiza aktywacyjna (NAA)

Spośród tych dwóch metod doktorantka, korzystając z dotychczasowego doświadczenia zespołu wybrała tę drugą, a celem jej pracy było opracowanie podstawowej procedury pomiarowej oznaczania chromu w matrycach biologicznych.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska liczy 115 stron, a układ pracy jest tradycyjny i po wstępie podzielony jest na część literaturową, kończącą się celem pracy oraz część doświadczalną z wydzielonymi rozdziałami obejmującymi wyniki i obszerną ich dyskusję. Zasadniczą część pracy kończy podsumowanie i bibliografia obejmująca 194 pozycji.

Cały układ rozprawy jest przemyślany a praca napisana jest dobrze. Część literaturowa obejmuje 50 stron i poświęcona jest kolejno: omówieniu właściwości i źródeł występowania chromu w różnych elementach środowiska z uwzględnieniem jego wpływu na organizmy roślinne, zwierzęce i człowieka oraz obszernemu omówieniu metod oznaczania chromu w próbkach biologicznych. Na uwagę w tej części zasługują Rys.2 i 3 pokazujące, że głównymi źródłami emisji chromu do środowiska nie są procesy metalurgiczne czy transport drogowy, a procesy energetycznego spalania węgla. Niestety, po okresie spadku antropogeniczna emisja związków chromu w Polsce po 2000 roku wzrosła.

Omówienie najważniejszych metod analitycznych dla chromu uważam w zasadzie za wystarczające i ta część pracy świadczy o dobrym teoretycznym przygotowaniu doktorantki do wykonania zadań eksperymentalnych. Piszę w zasadzie, bo jest rzeczą oczywistą, że najwięcej uwagi doktorantka poświęciła metodzie NAA. Natomiast druga metoda uznawana za definitywną tj. rozcieńczenie izotopowe z spektrometrią mas (ID-MS) została potraktowana oszczędnie. Przy czym za poważny mankament tej części uważam brak nie tylko omówienia, ale nawet zacytowania polskich prac grupy poznańskiej prof. Barańkiewicz dotyczących oznaczania i specjacji związków chromu techniką HPLC-MS, opublikowanych m.in. w *Microchemical J.* czy *Talanta* (przeгляд).



Literaturową część pracy kończą rozważania dotyczące, stosowanego w Zespole LTJ ICHTJ dla materiałów odniesienia, schematu konstrukcji podstawowej procedury pomiarowej. Warto zaznaczyć, że ten schemat był z powodzeniem stosowany do certyfikacji 9 ważnych pierwiastków śladowych w kilkunastu przygotowanych materiałach odniesienia.

Jeśli chodzi o część doświadczalną to zakres badań układa się w logiczną całość i zasługuje na wyróżnienie.

Miałem już przyjemność podkreślić w uprzednich recenzjach dla Rady Naukowej IChTJ, że części eksperymentalne prac doktorskich świadczą o bardzo dobrej radioanalitycznej szkole, w jakiej dojrzewają współpracownicy prof. Dybczyńskiego, a teraz prof Polkowskiej - Motrenko. Tok procedur analitycznych w niniejszej pracy jest również wzorowy.

Mgr Iga Zuba rozpoczęła eksperymentalną część pracy od otrzymania, potrzebnych do badań wstępnych, znaczników promieniotwórczych metodą aktywacji tarcz w reaktorze. W ten sposób otrzymała kilkanaście radionuklidów wykorzystanych następnie do badania współczynników ich podziałów w stosowanych układach chromatograficznych służących do badania optymalnych parametrów ich separacji. Nie mam również żadnych zastrzeżeń do sposobu przygotowania próbek i standardów do napromieniowania w reaktorze,

Na podstawie przeglądu literatury i doświadczenia uzyskanego w pracach zespołu doktorantka wytypowała kilka układów chromatograficznych opartych na żywicach Dowex. do selektywnego i ilościowego wydzielenia chromu ze zmineralizowanych próbek biologicznych. Na rysunkach zamieszczonych w części „Wyniki i dyskusja” przedstawia krzywe elucji chromu i interferujących radionuklidów w tych układach. Przykładowo: końcowa elucja roztworem 5 %  $\text{NaNO}_3$  zaadsorbowanych na anionicie Dowex 1X 8 jonów pozwalała na ilościową separację aktywowanych zanieczyszczeń, ale całkowity odzysk chromu był na poziomie tylko ~84 % , tak więc metodyka ta nie spełniała niezbędnego warunku podstawowej procedury pomiarowej. Wobec tego doktorantka przeprowadziła następnie szereg prób z wykorzystaniem żywicy z naniesionym dwutlenkiem manganu  $\text{MnO}_2$ .

Tzw. hydratowany dwutlenek manganu naniesiony na bibuły filtracyjne jest komercyjnym produktem używanym do usuwania i oznaczania m.in. izotopów radu z wód pitnych, a współstrącenie z dwutlenkiem manganu jest stosowane także do zatężania śladów z próbek wodnych. Tak więc wybór tego sorbentu wydawał się interesujący i okazał się trafny. Elucja stopniowana kwasami mineralnymi z żywicy impregnowanej  $\text{MnO}_2$  pozwoliła na kolejne usuwanie interferujących radionuklidów, a w ostatnim etapie na ilościowe wydzielenie izotopu  $^{51}\text{Cr}$ -głównego nuklidu chromu powstającego po dwutygodniowej aktywacji w reaktorze i pozostającym w napromienionej próbce po takim samym okresie „schładzania”. Całą opracowaną metodykę doktorantka sprawdziła na próbce certyfikowanego materiału odniesienia INCT-TŁ-1 (Tea Leaves) otrzymując wartości stężenia chromu zgodne z wartością podaną w certyfikacie.

