

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* (przegląd).

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 % 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 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 MnO_2 pozwoliła na kolejne usuwanie interferujących radionuklidów, a w ostatnim etapie na ilościowe wydzielenie izotopu ^{51}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.

Następnie wykazała, że radiochemiczny wariant neutronowej analizy aktywacyjnej może spełniać wszystkie najważniejsze kryteria wymagane od podstawowej, definitywnej procedury pomiarowej pierwiastków śladowych w matrycach biologicznych.

Wyniki oznaczenia chromu w dalszych sześciu certyfikowanych materiałach odniesienia przedstawione w zbiorczej tabeli 27 w pełni potwierdzają użyteczność opracowanej metodyki.

Na osobną uwagę zasługuje przedstawiony budżet niepewności metody z wzorową identyfikacją poszczególnych czynników wpływających na wartość wypadkowej niepewności wyniku. Wszystko to świadczy o tym, że doktorantka jest już doświadczonym analitykiem potrafiącym krytycznie ocenić wartość opracowanej procedury.

Należy podkreślić również praktyczny wymiar osiągnięć doktorantki. Jak wynika z przedstawionej Tabeli 29, zawierającej wyniki oznaczeń Cr przez laboratoria uczestniczące w badaniach porównawczych dla opracowanych przez IChTJ w latach 1991-2015 ewentualnych materiałów referencyjnych, z powodu zbyt dużego rozrzutu uzyskanych wartości średnich stężeń Cr dla 12 standardów, tylko w przypadku 5-ciu z nich udało się wyznaczyć wartości certyfikowane. Dzięki zastosowaniu opracowanej przez doktorantkę metodyki można było przypisać wartości certyfikowane dwóm dalszym materiałom porównawczym.

Jak wspominałem wcześniej, rozprawa doktorska została przygotowana starannie i napisana dobrze. Z obowiązku recenzenta muszę zauważyć, że podany wzór (12) na granice wykrywalności jest niepoprawny. Ze względu na brak wartości tła przyrządu trudno mi ocenić w jakim stopniu podana wartość $L_D = 4,88 \text{ ng} \cdot \text{g}$ odpowiada rzeczywistemu limitowi detekcji. Również opis jednostek osi X na Rys. 31, zgodnie z przyjętą przez doktorantkę konwencją, powinien być podany w mg kg^{-1} lub $\mu\text{g g}^{-1}$ a nie ng g^{-1} .

Reasumując, chciałbym podkreślić, że te drobne moje uwagi nie wpływają na pozytywną ocenę całości pracy. Doktorantka opracowała kolejną definitywną procedurę analityczną dla niezwykle ważnego pierwiastka jakim jest chrom, co pozwoliło również na poszerzenie liczby dostępnych materiałów referencyjnych, nieodzownych do walidacji każdej nowej metodyki analitycznej dla oznaczania śladów tego pierwiastka w próbkach pochodzenia biologicznego.

W moim przekonaniu, biorąc również pod uwagę dotychczasowy dorobek publikacyjny doktorantki, praca spełnia warunki określone w Rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dn. 15 stycznia 2004 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich i wnioskuje o dopuszczenie tej rozprawy przez Radę Naukową IChTJ do dalszych etapów postępowania związanego z nadaniem mgr Idze Zubie stopnia doktora nauk chemicznych.



Prof. dr hab. inż. Henryk Bem

Łódź dn. 17.01. 2019 r.