

Bírálat

Vajda Nóra "Analitikai módszerek fejlesztése nehezen mérhető radioizotópok meghatározására" c. MTA doktori értekezéséről

Az értekezés 118 oldalon, Bevezetésben, öt külön „kis értekezésben” és összefoglalásban mutatja be a jelölt mintegy harminc éves munkáját, amelyet a nehezen meghatározható radioaktív izotópok mérése területén végzett. Valamennyi módszer közös jellemzője, hogy az aktivitás/intenzitás mérését radiokémiai elválasztás előzi meg, mely precíz, körültekintő, esetenként igen hosszadalmas laboratóriumi munkát, a kémiai formák ismeretét kívánja meg még akkor is, amikor a módszerfejlesztések egyik célja a korábban használt módszerek egyszerűsítése és ez által analitikai teljesítőképességének növelése. A dolgozat témakörében 36 publikáció jelent meg, egy-két kivétellel a szakma rangos nemzetközi folyóirataiban, ill. egyéb kiadványaiban. Az igen gondosan kidolgozott eljárások némelyike bekerült a nemzetközi radioanalitikai szabványok, ajánlások közé és összemérésekben is bizonyította alkalmazhatóságát. Azt hiszem, nyugodtan kijelenthetjük, hogy a szerző a vizsgált izotópok elemzésének nemzetközileg is ismert szakértője.

Véleményem szerint a dolgozat legsikerültebb része a Bevezetés, amelyben megtalálhatjuk mindazokat az izotópokat, eljárásokat és főbb célkitűzéseket, amelyek részletes bemutatására a 2-6. fejezetekben kerül sor. Az ábrák és táblázatok kifejezőek, célratorók. Különösen tetszik az 1.2. ábra, ahol rendszerbe foglalva találjuk a dolgozat teljes anyagát.

A 2-6. fejezetek a vizsgált radionuklidokkal (stroncium, ^{210}Pb és ^{210}Po , aktinoidák, ^{135}Cs , egyéb radioizotópok) kapcsolatos analitikai eljárásokat ismertetik. Az egyes fejezetek szerkezete hasonló, az irodalmi áttekintést és a célkitűzést a módszerfejlesztés főbb fázisainak ismertetése, gyakorlati alkalmazási példák, tézispont és irodalomjegyzék követi. Számomra néhol kicsit zavaróak a számozás nélküli alfejezetek, valamint az, hogy az irodalmi áttekintést és célkitűzést követően ismételt irodalmi áttekintések következnek (pl. 4. fejezet), ami megnehezíti, hogy a saját eredményeket világosan elkülönítsük.

A dolgozattal kapcsolatos általános megjegyzéseim a következők:

1. A dolgozat rendkívül nagy anyagot foglal össze. Kérdezem a szerzőt, nem gondolt-e arra, hogy csak a dolgozat legnagyobb részét kitevő aktinoidákkal foglalkozzon?
2. A radiokémiai elválasztások, analitikai módszerek leírása általában igen alapos, sok részletet tartalmaz. Ezzel szemben kevés szó esik arról, hogy az egyes eljárások milyen elveken nyugszanak. Különösen szembetűnő ez azokban a rendszerekben, ahol az oxidációs állapotoknak nagy szerepe van, de ezeknek a jelenlétét termodinamikai adatokkal nem támasztja alá. A dolgozatban sehol nem olvastam például arról, hogy történt volna redoxpotenciál-mérés, pedig ez nagy segítséget nyújthatna a valószínű oxidációs állapotok megítélésében (pl. Pourbaix, M: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press, 1966).
3. Az alkalmazási példák a dolgozatnak meglehetősen nagy hányadát teszik ki mind terjedelemben, mind az analitikai részletek ismertetésében. Azok az információk, amelyeket az analitikai eljárások alapján le lehetett vonni a különböző alkalmazási területeken, természetesen nagyon fontosak, de úgy érzem, nem tartoznak szorosan az értekezés tárgyához. Ezek rövidítését javaslom.
4. A dolgozat meglehetősen lazán kezeli a kémiai formák megjelölését, pl. nem Sr-iont, Cs-iont, hanem Sr-ot, Cs-ot, stb. határoz meg. Az ábrák és táblázatok nem beszélnek magukért, a szöveg elolvasása nélkül nem érthetőek. Sok esetben alábbi vagy fenti ábrát, táblázatot említ, javaslom ezek cseréjét pontos ábraszámra. Hiányolom a dimenziók és koncentrációk megadását a megoszlási hányados értékek esetén. Az oxidációs állapotok megjelölése, ill. elhagyása időnként ötletszerűnek tűnik.
5. Felhívom a szerző figyelmét a magyar helyesírás és kémiai helyesírás szabályainak követésére, illetve a IUPAC nomenklatura használatára. Pl. mondatközi írásjelek használata, egybe- és különírás szabályai, alkálifém (nem alkáli fém), Nb-izotóp (nem Nb izotóp, stb.), atomtömeg (nem atomsúly), aktinoida (nem aktinida), cm^3 (nem mL), stb. A IUPAC definíciója szerint a ritkaföldfémek csoportjába az aktinoidák nem tartoznak bele. A mondatok időnként igen bonyolultak és hosszúak, ami a megértést nehezíti. Van olyan mondat, ami 73 szóból áll (4. fejezet célkitűzés).

Konkrét megjegyzéseim, kérdéseim az alábbiak:

6.o. Mi az a fajlagos tömeg?

7.o. Az „analit” megnevezés mennyire használatos a magyar nyelvű szakirodalomban?

17.o. A szerző helyesen hivatkozik a talajmintákban levő nagy koncentrációjú alkálifémekre, ill. alkáliföldfémekre. Kérdésem, hogy az itt szereplő 1 %-ot ezekhez képest kell-e érteni, és nem jelent-e ez az 1% is gondokat az analízisben, ha az elemzendő radionuklid hordozómentes? Mit ért a szerző „természetes” ^{90}Sr -szint alatt?

3.3. fejezet: Nem világos, hogy az ICP-MS módszerrel kapott eredmények hogyan viszonyulnak a hordozómentes mintákkal kapott aktivitásmérések eredményeihez, vagy itt is tartalmaztak a minták inaktív ólom- és bizmutionokat mint hordozót?

3.1. ábra ellentmond az alatta levő szöveges résznek. A %-os érték itt mire vonatkozik? Mi történik a ^{210}Bi -tal ezen eljárás során? A 3.1. táblázat első oszlopában célszerű lenne feltüntetni a polóniumot is, mert a jelenlegi formában úgy tűnik, mintha a Po-frakcióban nem is lenne polónium.

3.5b. ábra: a folydékszintillációs mérések során a ^{210}Pb és ^{210}Bi elkülönítése a spektrum bizonyos tartományából történik-e vagy meg kell várni az egyensúly beállását? Ha az első változat az igaz, akkor a spektrum kisebb energiájú tartományában hogyan történik a ^{210}Bi -től származó jelek korrekciója?

4. fejezet elején a dolgozat hosszú felezési idejű radionuklidokat említ. Célszerű lenne ezt legalább nagyságrendileg definiálni.

Ugyancsak a 4. fejezetben a plutónium és a neptúnium oxidációs állapotaival kapcsolatban a szerző a standard potenciálokat említi. Ezt szeretném kiegészíteni azzal, hogy a standard potenciálok mellett a koncentrációk is befolyásolják az aktuális potenciált, ill. azt, hogy a plutónium és a neptúnium koncentrációja valószínűleg igen kicsi. Ezért az oldatban jelenlevő egyéb anyagok határozzák meg az aktuális potenciálértéket, amely aztán a Pu és Np különböző oxidációs állapotainak koncentrációviszonyait alakítja.

Az aktinoidák különböző lehetséges oxidációs állapotait, kémiai tulajdonságait véleményem szerint sokkal könnyebben át lehetne tekinteni, ha a szöveges rész helyett táblázatosan láthatnánk.

Végig ellentmondást éreztem az Am(VI) oxidációs állapottal kapcsolatban, amely a fejezet bevezetése szerint nagyon nehezen állítható elő, később pedig kihasználja az analízisek során.

41.o. 4. sor: sem az oxalát, sem az acetát nem szerves ion.

41.o. 4. bekezdése a különböző aktinoidák IV-es oxidációs állapotának beállításával foglalkozik. Szó esik redukálószer alkalmazásáról salétromsavas közegben. Nyilvánvaló,

hogyan annak megítélése, hogy valami oxidáló-, vagy redukálószer, mindig viszonylagos, a reakciópartnertől függ. Mégis a redukálószer és a gyakran oxidáló hatású salétromsav együtt milyen redoxviszonyokat biztosít?

43. oldal alján célszerű lenne megadni a vas oxidációs állapotát a vas-hidroxidban.

4.3. ábra és 4. táblázat: hogyan képződhet a vas(II)-hidroxid a vas(III)-nitrátot és salétromsavat tartalmazó oldatból? Ugyanez a kérdés vetődik fel az 55. oldal utolsó bekezdésével kapcsolatban is.

54. oldal: hogyan utalhat egy ICP-MS mérés az oxidációs állapotra? Mi bizonyítja, hogy az oxidációs állapot megváltozását a gyanta redukáló hatása okozza? Ha a gyanta redukálja az aktinoidákat, mi az oxidáció terméke és a gyanta átalakulása hogyan befolyásolja annak további működését? Ugyanez a kérdés merül fel a 68. oldalon az Am(VI) redukciója kapcsán.

4.4. táblázat alatti mondat „A kromatográfiás kísérletekkel – a batch technikával szemben - jól megkülönböztethetők a különböző oxidációs állapotok” magyarázatra szorul. A dolgozatban batch technikáról egyéb helyen nem esik szó.

4.3.1. fejezet: Mit jelent a „tökéletesen leválik” kifejezés? Mekkora az eljárásban keletkező csapadékok oldékonysági szorzatai, ill. ismertek-e egyáltalán? Hasonlóan, mekkora a vas-oxalát komplexek stabilitási állandója, ill. miért fontos kiemelni, hogy a vas(III) nitrátként is zavarja az elválasztást?

65. oldal alja: Fe(II)-nitrát komplexéről beszél. Mekkora ennek a komplexnek a stabilitási állandója?

Ez a fejezet alapvetően az ameríciumról szól, de zárójelben mindig ott van a kúrium vegyjele is, noha a dolgozat nem közöl kúriummal kapcsolatos eredményeket. Mi ennek az oka?

A dolgozat nagyon részletesen ismerteti az analitikai elválasztásokat, de nagyon kevés szó esik a spektrometriáról, alig közöl spektrumokat. Ahol mégis, ott elég hiányos a felirat (pl. 4.13. ábra).

4.12. táblázat: Az uránnal és ameríciummal kapcsolatban egyetértek a szerző véleményével, de a plutónium, neptúnium és a tórium esetén két-három, sőt négy nagyságrend különbség is van az irodalmi adatokhoz képest. Milyen eltérések voltak a Horwitz által alkalmazott meghatározási módszerhez képest, ami indokolná, hogy mégis kielégítő egyezéssel lehet beszélni?

Az irodalmi összefoglalásokat olvasva az volt az érzésem, hogy ezen a területen Horwitzon kívül senki nem ért el jelentősebb eredményt. Ez valóban így van? A gyanták felfedezése előtti eredményeket nem lenne érdemes nagyon röviden megemlíteni? (pl. Seaborg, vagy a természetes uránsorok tagjainál Erbacher, stb.)

Mit ért a szerző az „öt aktinida-csoporton?”

A 6. fejezet elején felírt bomlási sor stabil végterméke hiányzik. Felhívom a szerző figyelmét, hogy az ioncsere és az adszorpció nem azonos folyamatok, az adszorpciót az ioncsere szinonimájaként használni helytelen. Mi a „Re filament”?

6.1. ábra és 105. oldal: Ha jól értem, a technécium a TEVA oszlopról hetes oxidációs állapotban eluálódik. Ezt követi egy MnS-ként történő együttlécsapás, amelyben a technécium kettes oxidációs állapotban van jelen. Mi biztosítja a technécium redukcióját?

110. oldal: „A Ni^{2+} viselkedése sok szempontból hasonlít a Fe^{2+} ionéra. Így hasonló körülmények között pH 7-nél kezd hidroxid csapadékot képezni.” A két mondat félreérthető, mivel a Fe^{2+} -ionok ennél jóval kisebb pH-n oxidálódnak és hidrolizálnak.

A tézispontokat elfogadom, a 2. pont kivételével. Mivel a dolgozatban igen kevés szó esik a ^{210}Pb , ^{210}Bi és ^{210}Po együttes folyadékszintillációs mérésének értékeléséről, enélkül ezt a pontot nem tartom meggyőzőnek.

A dolgozatot a felsorolt hibák és megjegyzések ellenére is értékesnek tartom és a szükséges javítások után javaslom MTA doktori értekezésként történő benyújtását.

Debrecen, 2014. február 6.

Prof. dr. Nagy Noémi
a MTA doktora