

**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ
ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ**

На редовној седници Наставно-научног већа Хемијског факултета Универзитета у Београду, одржаној 09.12.2021. године, одређени смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације мастер хемичара Јоване Орлић, истраживача сарадника Универзитета у Београду - Хемијског факултета, под насловом:

„Развијање и оптимизација методе одређивања метала у биљним материјалима помоћу таласно дисперзивне рендгенско флуоресцентне спектрометрије (WD-XRF) и поређење са другим спектрометријским техникама”

Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на својој седници одржаној дана 29.03.2018. године, на захтев Хемијског факултета, дало сагласност на предлог теме докторске дисертације под редним бројем 61206-1397/2-18. Комисија је докторску дисертацију прегледала и Наставно-научном већу подноси следећи:

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Јоване Орлић написана је на 181 страна А4 формата и садржи 95 слика и 41 табелу. Рад обухвата следећа поглавља: Уводни део (3 стране), Општи део (53 стране), Циљеви истраживања (1 страна), Експериментални део (26 страна), Поставке и специфични циљеви експеримената (4 стране), Резултати и дискусија (73 стране), Закључци (8 страна) и Литература (13 страна, 175 цитата). Поред наведеног, дисертација садржи Захвалницу, Сажетак на српском и енглеском језику (по 1 страна), Садржај (5 страна), Биографију кандидаткиње (2 стране), Списак објављених и саопштених радова проистеклих из дисертације (2 стране), Изјаву о ауторству (1 страна), Изјаву о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада (1 страна) и Изјаву о коришћењу (2 стране).

У поглављу **Уводни део** су наведени основни циљеви истраживања и описан је садржај свих поглавља дисертације.

У **Општем делу** дисертације је дат осврт на значај биљака, са нагласком на њихову примену у биомониторингу, посебно о четинарским врстама као биомониторима. Затим су објашњени најчешће коришћени поступци хемијске инструменталне анализе биљног материјала. У даљем тексту су дати теоријски основи интеракције рендгенског зрачења са

материјом и принцип рендгенске флуоресцентне анализе. Детаљно је описан *WD-XRF* спектрометар, делови уређаја и њихов принцип рада, као и критеријуми одабира аналитичких параметара при анализи. Теоријски су објашњени ефекти матрикса и ефекти изазвани физичким карактеристикама узорка на резултате анализе, као и методе калибрације *XRF* спектрометра. Теоријски основи и принцип рада осталих спектрометријских техника коришћених током израде ове дисертације (*ICP-OES*, *ICP-MS* и *INAA*) су дати на самом крају поглавља.

У поглављу **Циљеви истраживања** приказани су основни циљеви докторске дисертације.

Експериментални део садржи детаљне информације о поступцима припрема анализираних узорака, процедуре дигестије и пресовања калибрационих стандарда и реалних узорака у пелете. Приказани су аналитички параметри који су мењани за потребе оптимизације, као и поступак калибрације. Дате су детаљне информације о коришћеним хемикалијама и уређајима. Темељно су описане развијене методе и параметри валидације којима су методе тестиране. На крају поглавља су приказане поставке аналитичких параметара примењених инструменталних техника.

Поглавље **Поставке и специфични циљеви експеримената** показује четири експерименталне целине ове тезе као и детаљна објашњења поставки експеримената у оквиру сваке целине.

Поглавље **Резултати и дискусија** је подељено на претходно дефинисане четири експерименталне целине. Прва експериментална целина садржи резултате испитивања утицаја варијације параметара припреме биљног узорка на резултате безстандардне анализе помоћу *WD-XRF*. У другој експерименталној целини дати су резултати оптимизације аналитичких параметара анализе и предлози оптималних аналитичких параметара, проистекли на основу добијених резултата, за све испитиване елементе. Трећа експериментална целина садржи резултате параметара валидације развијених метода добијених коришћењем синтетичких целулозних стандарда за емпиријску калибрацију и резултате испитивања тачности поменутих метода, као и безстандардне методе. Последња експериментална целина приказује резултате поређења резултата *WD-XRF* анализе и других спектрометријских техника (*ICP-OES*, *ICP-MS* и *INAA*).

У поглављу **Закључци** дати су засебно специфични закључци сваке од експерименталних целина, као и општи закључци докторске дисертације.

Поглавље **Литература** садржи 175 референци наведених по абecedном реду.

Б. Кратак опис постигнутих резултата

У овој докторској дисертацији испитан је потенцијал *WD-XRF* спектрометрије и развијене су методе за анализу елемената у биљном материјалу употребом целулозе као универзалног матрикса за производњу синтетичких стандарда за калибрацију.

Пре свега су, за потребе емпиријске калибрације, одређени оптимални аналитички параметри *WD-XRF* спектрометра за анализу 20 елемената у биљном материјалу (Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Ag, Cd, In, Tl, Pb и Bi) коришћењем синтетичког целулозног стандарда. На основу добијених резултата, препоручени су најприкладнији аналитички кристал, колиматор, детектор, као и производ јачине струје (mA) и напона (kV) рендгенске цеви за сваки анализирани елемент како би се, што је више могуће, умањио утицај матрикса и повећала осетљивост методе.

Развијене су три аналитичке методе, креиране коришћењем синтетичких стандарда од спајковане целулозе, које се примењују у зависности од начина припреме узорка. Прва развијена метода „Целулоза“ (Ц) се примењује за анализу пелета сачињених само од биљног материјала, дуга метода „Целулоза са воском“ (ЦВ) се примењује при анализи пелета од биљног материјала са додатком воска (везивног средства) и метода „Танак слој“ (ТС) се примењује при анализи мале количине узорка). Испитани су основни параметри валидације развијених метода (осетљивост, линеарност, лимит детекције, лимит квантификације, прецизност (поновљивост и унутарлабораторијска репродуктивност) и тачност). Осим развијених метода, испитивање тачности је проширено на безстандардну методу анализе *UniQuant* (УК). Резултати испитиваних параметара валидације су показали да се развијене методе могу успешно користити за анализу великог броја елемената у биљном узорку. Испитиване методе могу бити јако прецизне, са добром поновљивошћу, унутарлабораторијском репродуктивношћу, широким линеарним опсегом и добром тачношћу. Резултати су показали да све методе имају најбоље перформансе при анализи елемената четврте периоде периодног система елемента, док су најлошије перформансе показане при анализи лаких елемената. Испитивање тачности је показало да безстандардна метода УК може имати одличне перформансе при одређивању елемената компликованих биљних матрикса.

Поред тачности, испитан је утицај промене параметара припреме биљног узорка на безстандардну методу УК и оптимизовани су параметри припреме узорка у циљу добијања оптималног пелета. Из добијених резултата закључено је да од свих испитаних параметара припреме узорка, промена садржаја везивног средства највише утиче на повећање системске грешке. Приказано је како се системска грешка мења код испитиваних елемената услед промене параметара припреме узорка.

У последњем делу докторске дисертације су упоређени резултати добијени употребом *WD-XRF* спектрометрије и других спектрометријских техника (*ICP-MS*, *ICP-OES* и *INAA*). Дошло се до закључка да се *WD-XRF* методе (емпиријски калибрисаних метода и безстандардне методе) могу успешно користити за анализу биљног материјала, а да је рутинска употреба *WD-XRF* методе економична у смислу времена и ресурса, с обзиром да је поступак припреме узорка у складу са принципима зелене хемије. Важан закључак је и

да су резултати добијени безстандардном методом добро корелисани са резултатима свих осталих испитаних техника, чија је анализа заснована на емпиријској калибрацији.

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Могућност директне анализе чврстог узорка и минимални захтеви припреме, што је у складу са принципима зелене хемије, дају предност *WD-XRF* у односу на конвенционално коришћене технике.¹ Како би се максимално умањио утицај матрикса, емпиријско искуство говори да је неопходно да калибрациони стандарди буду припремани на исти начин као и реални узорци који ће бити анализирани. Матрикс који је готово истоветан биљном, чини целулозу адекватним материјалом који се може користити за припрему калибрационих стандарда за *XRF*.^{2,3} У литератури је целулоза коришћена као материјал за припремање синтетичких калибрационих стандарда за *XRF* анализу.⁴ Међутим, најчешће су развијане методе за анализу ограниченог броја елемената, углавном коришћењем енергетско дисперзивног или преносног *XRF*.⁵⁻⁷ У оквиру ове дисертације су развијене методе анализе 20 елемената који су репрезентативни за цео периодни систем елемената, па се лако могу предвидети законитости везаних за анализу и оних елемената који нису били обухваћени овим истраживањем. Основна иновативност ове докторске дисертације је у томе што је кандидаткиња развила три методе анализе које обухватају неколико различитих начина припреме узорка. Поред методе „Целулоза“ (Ц) која је намењена за анализу узорака који су припремљени само од биљног материјала, развијена је и метода „Целулоза са воском“ (ЦВ) која је намењена за анализу узорака припремљених од биљног материјала са додатком 20 % везивног средства. На овај начин је први пут испитан утицај додатка везивног средства на перформансе развијене методе анализе. Развијањем методе „Танак слој“ (ТС) је први пут развијена метода за анализу мале количине биљног материјала употребом *WD-XRF* спектрометра.

Кандидаткиња је у оквиру ове докторске дисертације подробно испитала тачност развијених метода, разматрајући овај параметар на више начина. Тачност развијених метода је примарно испитана анализом синтетичких целулозних стандарда *WD-XRF* спектрометром, употребом развијених метода и безстандардне методе. Карактеризација тачности је даље обављена испитивањем линеарне регресије добијених и очекиваних концентрација. Затим су синтетички стандарди разарани и анализирани употребом *ICP-OES* спектрометрије чиме је потврђена тачност декларисаних вредности концентрација синтетичких стандарда. Коначно је тачност карактерисана анализом сертифицираних референтних материјала и поређењем резултата анализе реалних узорака са другим спектрометријским техникама. Додатно, допринос ове дисертације јесте и испитивање тачности безстандардне методе при анализи биљног материјала.

У литератури се до сада нису могли пронаћи подаци о утицају припреме биљног узорка на резултате безстандардне методе. У оквиру ове докторске дисертације, кандидаткиња је квантификовала допринос промена различитих параметара припреме

биљног узорка (промена масе узорка, садржаја везивног средства и примењеног притиска пелетирања) на безстандардну методу што овој дисертацији даје додатни практични значај.

Поређењем концентрација елемената у реалним узорцима иглица четинара добијених помоћу *WD-XRF* (емпиријски калибрисаних метода и безстандардне методе) и конвенционално коришћених техника (*ICP-MS*, *ICP-OES*) и недеструктивне технике (*INAA*), кандидаткиња је критички сагледала потенцијал, ограничења и применљивост испитане технике.

Литература:

1. Płotka-Wasyłka, J. A new tool for the evaluation of the analytical procedure: Green Analytical Procedure Index. *Talanta* **181**, 204–209 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.013>
2. Queralt, I., Hidalgo, M., Marguí, E., Queralt, I., Hidalgo, M. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **28**, 362–372 (2009). <https://doi:10.1016/j.trac.2008.11.011>
3. Thompson, M. Standard additions: myth and reality. *Anal. Methods Comm.* **133**, 992–997 (2008). <https://doi.org/10.1039/b717660k>
4. De Carvalho, G. G. A., Bueno Guerra, M. B., Adame, A., Nomura, C. S., Oliveira, P. V., Pereira De Carvalho, H. W., Santos, D., Nunes, L. C., Krug, F. J. Recent advances in LIBS and XRF for the analysis of plants. *J. Anal. At. Spectrom.* **33**, 919–944 (2018). <https://doi.org/10.1039/c7ja00293a>
5. Reidinger, S., Ramsey, M. H., Hartley, S. E. Rapid and accurate analyses of silicon and phosphorus in plants using a portable X-ray fluorescence spectrometer. *New Phytol.* **195**, 699–706 (2012). <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2012.04179.x>
6. Robinson, J. M., Barrett, S. R., Nho, K., Pandey, R. K., Phillips, J., Ramirez, O. M., Rodriguez, R. I. Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis of Sulfur in Biomass. *Energy & Fuels*, **23**, 2235–2241 (2009). <https://doi.org/10.1021/ef800920y>
7. Margui, E., Hidalgo, M., Queralt, I. Multielemental fast analysis of vegetation samples by

wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry: Possibilities and drawbacks. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **60**, 1363–1372 (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.08.004>

Г. Објављени и саопштени радови који чине део дисертације

Део резултата ове докторске дисертације је објављен у врхунском међународном часопису (један рад М21 категорије), међународним часописима (један рад М22 и један рад М23 категорије), саопштењима на међународном скупу, штампаним у изводу (три саопштења М34 категорије) и саопштењу на скупу од националног значаја, штампаном у изводу (једно саопштење М64 категорије).

Рад у врхунском међународном часопису (М21):

Jovana Orlić, Ivan Gržetić, Konstantin Ilijević (2021) Effect of sample preparation procedure on standardless wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis of plant samples, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 184, 106258, (IF₂₀₂₀ = 3,752, 8/43 Spectroscopy).

<https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106258>

Рад у истакнутом међународном часопису (М22):

Jovana Orlić, Ivan Gržetić, Walter Goessler, Simone Braeuer, Josef Časlavský, Jaromír Porížka, Konstantin Ilijević (2021) Artificial cellulose standards as calibration standards for wavelength-dispersive X-ray fluorescence analysis of elements in plant samples, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 502, 106–117, (IF₂₀₂₀ = 1,377, 18/34 Nuclear Science & Technology).

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.06.012>

Рад у међународном часопису (М23):

Jovana Orlić, Mira Aničić Urošević, Konstantin Vergel, Inga Zinicovscaia, Sanja Stojadinović, Ivan Gržetić, Konstantin Ilijević (2021) Comparison of non-destructive techniques and conventionally used spectrometric techniques for determination of elements in plant samples (coniferous leaves), *Journal of the Serbian Chemical Society*, (IF₂₀₂₀ = 1,240, 141/178 Chemistry, Multidisciplinary). (прихваћен за штампање)

<https://doi.org/10.2298/JSC210921101O>

Саопштења са међународног скупа штампана у изводу (M34):

- 1 **Jovana Orlić**, Konstantin Ilijević, Slađana Savić, Nenad Zarić, Ivan Gržetić (2018) *Optimization of the plant sample preparation procedure for metal analysis using Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy (WDXRF)*, 19th European Meeting on Environmental Chemistry, Royat, France, 4-6th December, Book of Abstracts, p. 134.
2. **Jovana Orlić**, Konstantin Ilijević, Ivan Gržetić (2019) *Cellulose as a universal matrix for inorganic plant composition analysis using WD-XRF: accuracy testing*, 20th European Meeting on Environmental Chemistry, Lodz, Poland, 2-5th December, Book of Abstracts, p. 162.
3. **Jovana Orlić**, Mira Aničić Urošević, Konstantin Vergel, Inga Zinicovscaia, Sanja Stojadinović, Konstantin Ilijević (2021) *Comparison of ICP-MS, ICP-OES, INAA, and WDXRF techniques in measuring elements in coniferous needles samples*, The 21th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC21) 30rd November to 3th of December, Novi Sad, Serbia, Book of Abstracts, p.93

Саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу (M64):

1. **Jovana Orlić**, Marija Krstić, Teodora Krsmanović, Konstantin Ilijević, Ivan Gržetić (2018) *Ispitivanje potencijala celuloze kao univerzalnog matriksa za analizu metala u biljkama pomoću WD-XRF*, EnviroChem 2018, Kruševac, Srbija, 30th May to 1st June, Book of Abstracts p. 69.

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност ове докторске дисертације је проверена на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (Гласник Универзитета у Београду, бр. 204/22.06.2018.). На основу провере оригиналности докторске дисертације „Развијање и оптимизација методе одређивања метала у биљним материјалима помоћу таласно дисперзивне рендгенско флуоресцентне спектрометрије (*WD-XRF*) и поређење са другим спектрометријским техникама” ауторке Јоване П. Орлић, помоћу програма *iThenticate*, констатујемо да утврђено подударане текста износи мање од 6%. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена/звања, библиографских података у коришћеној литератури, тзв. општих места и података, и претходно публикованих резултата истраживања кандидаткиње, који су проистекли из ове дисертације што је у складу са чланом 9. Правилника. На основу свега изнетог, Комисија сматра да извештај указује на

оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Ђ. Закључак

Комисија је прегледала докторску дисертацију кандидаткиње Јоване Орлић под насловом „Развијање и оптимизација методе одређивања метала у биљним материјалима помоћу таласно дисперзивне рендгенско флуоресцентне спектрометрије (*WD-XRF*) и поређење са другим спектрометријским техникама” и закључила да је дисертација производ самосталног рада кандидаткиње, да су добијени резултати оригинални и да представљају научни допринос у области хемије, односно у области хемије животне средине. Научно-истраживачки рад кандидаткиње проистекао из ове дисертације је публикован у оквиру три научна рада, једног у врхунском међународном часопису (M21) и два међународним часописима (један рад M22 и један рад M23 категорије). Поред тога, резултати истраживања проистекли из ове дисертације су представљени у виду четири саопштења на скуповима од међународног и националног значаја (три саопштења M34 категорије и једно саопштење M64 категорије).

Докторска дисертација кандидаткиње Јоване Орлић има практичан значај услед тога што је развила и испитала неколико различитих метода анализе у зависности од начина припреме узорака, затим потврдила могућност успешне употребе синтетичких калибрационих стандарда на бази целулозе за анализу биљних узорака и понудила оптималне инструменталне параметре за представнике свих елемената који покривају кључне делове Периодног система елемената. У дисертацији су такође испитани и детаљно описани сви најважнији валидациони параметри испитиваних метода што ће бити суштински важно за њихову будућу примену у анализи биљних узорака, а уједно је и важан допринос широј употреби техника које су у добром складу са принципима зелене хемије.

Још је важнији строго научни допринос дисертације зато што у њој нису само описани кључни валидациони параметри за велики број елемената, већ је на систематичан начин испитано како се они мењају од почетка до краја Периодног система и понуђена су објашњења за уочене трендове промена. Дисертација такође пружа драгоцен увид у то како, колико и зашто различити параметри припреме узорака утичу на повећање системске грешке анализе, што је кључно за њено боље разумевање и избегавање у будућој аналитичкој пракси. Поређењем *WD-XRF* (емпиријски калибрисаних метода и безстандардне методе) са конвенционално коришћеним техникама (*ICP-MS*, *ICP-OES* и *INAA*) у дисертацији су критички сагледани потенцијал, ограничења и примењивост *WD-XRF* технике при анализи елемената биљних узорака.

На основу свега наведеног, а у складу са Законом о високом образовању, Статутом Хемијског факултета, Комисија сматра да су испуњени сви услови за одбрану докторске дисертације и предлаже Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду да, поднету докторску дисертацију Јоване П. Орлић под насловом „Развијање и

оптимизација методе одређивања метала у биљним материјалима помоћу таласно дисперзивне рендгенско флуоресцентне спектрометрије (*WD-XRF*) и поређење са другим спектрометријским техникама” прихвати и одобри реферат и одбрану за стицање академског звања доктора хемијских наука.

У Београду, 30.12.2021. године

Комисија:

др Александар Поповић, редовни професор
Универзитет у Београду, Хемијски факултет

др Дубравка Релић, ванредни професор
Универзитет у Београду, Хемијски факултет

др Мира Аничич Урошевић, научни саветник
Институт за физику у Београду, Универзитет у Београду