



Prof. dr hab. inż. Piotr P. Wieczorek
e-mail: Piotr.Wieczorek@uni.opole.pl

Opole, 2025-01-12

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pana mgr Jeana Baptiste Baranyika

zatytułowanej

**„Application of isotope methods for determination of biocomponents in
liquid fuels”**

**(„Zastosowanie metod izotopowych do oznaczania biokomponentów w
paliwach ciekłych”)**

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr. Jeana Baptiste Baranyika została wykonana w Zakładzie Geochronologii i Badań Izotopowych Środowiska, Centrum Naukowo-Dydaktycznego Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej pod kierunkiem dr hab. inż. Natalii Piotrowskiej, prof. PŚ. Przedmiotem ocenianej rozprawy doktorskiej są zagadnienia związane z opracowaniem efektywnych procedur analitycznych do oznaczania biokomponentów w paliwach ciekłych co jest tematyką badań prowadzonych przez grupę badawczą promotorki pracy doktorskiej.

Recenzowana rozprawa doktorska Pana mgr. Jeana Baptiste Baranyika, wykonana pod Jej kierunkiem, mieści się w tym zakresie. Celem tej rozprawy było zatem dostosowanie metodyki oznaczania zawartości biowęglu metodami izotopowymi stosowanymi w Gliwickim Laboratorium ^{14}C i Spektrometrii Mas do oznaczania zawartości biokomponentów w paliwach płynnych metodą akceleratorowej spektrometrii mas (AMS) i z użyciem licznika scyntylacyjnego (metoda LSC), weryfikacji dokładności tych procedur oraz określenie ich niepewności.

Oceniana rozprawa nie została napisana w klasycznym układzie pracy doktorskiej i zgodnie z przepisami zawartymi w Dz. U. z 2011 r. Nr 84, poz. 455, art. 13, ust. 2 stanowi



spójny tematycznie zbiór 3 prac opublikowanych w prestiżowych międzynarodowych czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania (IF) poprzedzony dwoma Autoreferatami w języku angielskim i języku polskim. Autoreferaty to w zasadzie 31 stronicowe monografie zawierające streszczenia, wykazy wykresów i listy skrótów, opis tematu badawczego, zakres i znaczenie pracy, cel pracy, opis badań i ich wyników, których szczegóły zawarte są w publikacjach, podsumowanie i określenie wkładu własnego, wnioski ogólne i spis cytowanej literatury. Część ta poparta jest 43 aktualnymi i dobrze dobranymi cytacjami z literatury. Następnie zamieszczone są kopie publikacji wchodzących w skład rozprawy zawierające szczegółowy wykaz odczynników i materiałów, stosowane metody badawcze, otrzymane wyniki i rysunki oraz tabele. Wszystkie prace, stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej, to prace wieloautorskie. W materiałach, po każdej pracy, zamieszczono również oświadczenia, w językach angielskim i polskim, określające wkład, rodzaj zadań i zakres prac wykonanych przez współautorów publikacji. Z oświadczeń tych wynika, że w pracach tych udział Doktoranta w ich realizacji był znaczący, zarówno w realizacji, jak i w opracowaniu manuskryptów publikacji. Wskazuje na to również fakt, iż we wszystkich tych pracach mgr. Jean Baptiste Baranyika jest zarówno pierwszym, jak i korespondencyjnym autorem.

Realizację założonego programu badawczego mgr Jean Baptiste Baranyika rozpoczął od przetestowania metod oznaczania zawartości biokomponentów w paliwach ciekłych stosowanych w Gliwickim Laboratorium ^{14}C i Spektrometrii Mas oraz określenia ich dokładności w ilościowym oznaczaniu biowęgla w tych paliwach, zarówno metodą AMS, jak i LSC. Dla oznaczania izotopu węgla ^{14}C próbki paliwa ciekłego spalano w analizatorze elementarnym (EA) w celu otrzymania dwutlenku węgla, który poddano grafityzacji za pomocą H_2 z użyciem proszku żelaza jako katalizatora. Tak uzyskany grafit wykorzystano do pomiaru tego izotopu węgla za pomocą AMS. Natomiast do oznaczania ^{14}C metodą LSC zastosowano metodę benzenową. Ponadto, do określenia zanieczyszczenia próbek „węglem współczesnym”, mierzono stężenia węgla ^{14}C w próbkach tła (ON/UF-BC). Sprawdzone również powtarzalność wyników w czasie przechowywania próbek w zamkniętych kapsułkach i wykazano, że pomimo ubytku masy nie obserwowano zmian stężenia węgla. Wykazano, że wyniki uzyskane przy użyciu metod AMS i LSC są zadowalające i porównywalne. Do prezentowanych wyników

badania mam jedną uwagę, pytanie. Dlaczego w obliczeniach średnich pominięto tylko jeden wynik (Tabela 1. Próbką B30, Eksperyment 3) podczas gdy w wielu przypadkach wyniki różniły się nawet dwukrotnie np. Próbką HVO, Eksperyment 3. Proszę o wyjaśnienie.

W drugiej z kolei pracy (Praca 2) Doktorant przedstawił wyniki badań zawartości węgla ^{14}C w różnych bio-olejach z wykorzystaniem Mini Carbon Dating System (MICADAS), nowoczesnego systemu AMS. Określono zarówno zawartość węgla całkowitego, jak i zawartość tego izotopu węgla w trzech różnych próbkach oleju otrzymanego w wyniku katalitycznej depolimeryzacji biomasy, którą były łupiny pistacji, a jako materiał odniesienia zastosowano tę biomasę. Do otrzymania niezbędnych w oznaczeniu ^{14}C tarcz grafitowych zastosowano opracowaną przednio procedurę spalania w EA w celu wytworzenia CO_2 , który poddano grafityzacji w katalitycznej reakcji w wodorem używając proszku żelaza jako katalizatora. Otrzymane wyniki charakteryzowały się dobrą powtarzalnością, co wskazuje że zastosowana procedura przygotowania próbek jest właściwa. Jednak poszczególne próbki różniły się zawartością węgla biogenicznego. Porównanie wartości uzyskanych dla bio-oleju 3 i materiału referencyjnego wskazały, że tylko dla próbki 3 zawartość biowęgla była wyższa od zawartości materiału odniesienia, czego powodem jest fakt, iż materiał odniesienia pochodzi z lat 2012-2016, a olej 3 prawdopodobnie z lat 1993-1994. Niestety zarówno w Autoreferacie, jak i w publikacji brakuje mi próby przedstawienia powodów tej różnicy. Czy jest to może efekt wybuchów jądrowych i/lub awarii elektrowni w Czernoblu?

Logicznym uwieńczeniem prowadzonych badań jest kolejna praca, w której wykorzystując przetestowane wcześniej procedury analityczne określania zawartości izotopu węgla ^{14}C metodami AMS i LSC Doktorant zastosował do analizy zawartości węgla w mieszankach paliw ciekłych. Otrzymano sześć mieszanek paliwowych z hydro rafinowanego oleju roślinnego (HVO) i paliwa dostarczonego przez firmę naftową (ON/UF-BC). Dla wszystkich przygotowanych mieszanek z różną zawartością HVO, a także dla próbek HVO i ON/UF-BC oznaczono zawartość radiowęgla obydwoma metodami. Uzyskane wyniki pomiarów izotopu węgla ^{14}C mieściły się w zakresie założonej niepewności dla obu metod pomiarowych i wykazały liniową zależność stężenia ^{14}C od zawartości HVO. Dodatkowo



zbałał powtarzalnoŹ wyników uzyskanych przez spektrometr MICADAS dla 10 podpróbek mieszanki Blend-15 i uzyskał dobre, spójne i powtarzalne wyniki.

Biorąc pod uwagę fakt, iż opracowane i przetestowane procedury oznaczania biowęgla w różnych paliwach ciekłych charakteryzowały się dobrą dokładnością i powtarzalnością uważam, że przedstawiona do oceny rozprawa to bardzo interesujący przykład pracy analitycznej o potencjalnym znaczeniu praktycznym. Uzyskane wyniki pozwoliły Mu na stwierdzenie, że dobór metody oznaczania węgla zależy od takich czynników, jak wielkość próbki, wiek, pożądana precyzja oraz posiadane możliwości. Wyniki pomiarów stężenia izotopu węgla ^{14}C w mieszkankach paliwowych wykazały dobra powtarzalność zarówno z użyciem metody AMS, jak i LSC. Metoda LSC jest jednak metodą pracochłonną i wymaga dosyć skomplikowanej procedury przygotowania próbki do pomiarów, między innymi ze względu na konieczność konwersji próbek do benzenu. Natomiast metoda AMS, ze względu na większą czułość i precyzję jest lepsza do analizy małych próbek. Z otrzymanych wyników badań stężenia izotopu węgla ^{14}C w bio-olejach i mieszkankach paliwowych wynika, że technika AMS z wykorzystaniem spektrometru MICADAS zapewnia zadowalającą dokładność i odtwarzalność co, moim zdaniem, sugeruje możliwość zastosowanie tej metody w praktyce.

Moim zdaniem bardzo dobrze przygotowane były autoreferaty zawierające obszerny przegląd literatury przedmiotu i szczegółowe omówienie wyników opublikowanych badań. W tym miejscu jednak mam jedną uwagę. Analizując dostarczone materiały trudno jest stwierdzić, że Doktorant przeprowadził właściwą walidację testowanych procedur analitycznych. Określił bowiem tylko odtwarzalność i precyzję oraz podał prawdopodobną minimalną wykrywalność izotopu węgla ^{14}C w paliwach ciekłych. Podczas gdy, zgodnie z przyjętymi w analityce zasadami, pełna walidacja metod analitycznych powinna zawierać wyznaczenie specyficzności, liniowości, dokładności, granic oznaczalności i wykrywalności, precyzję, stabilność oraz elastyczność. Taka walidacja jest moim zdaniem niezbędna, w kontekście potencjalnego zastosowania opracowanych procedur do analiz komercyjnych wymagających akredytacji.



Nie mam większych zastrzeżeń dotyczących merytorycznej strony publikacji przedstawionych do oceny jako rozprawa doktorska. Prace te zostały bowiem gruntownie ocenione przed opublikowaniem przez odpowiednich recenzentów, tym bardziej że zostały opublikowane w czasopiśmie o wysokiej renomie. Na uwagę zasługuje fakt, iż Autoreferaty są bardzo dobrze napisane i zawierają tylko kilka drobnych błędów literowych, których nie warto nawet wymieniać.

Podsumowując chciałbym stwierdzić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska reprezentuje wysoki poziom badań i zawiera wiele elementów nowości naukowej. Zakres badań, zawarte w niej wyniki doświadczalne, sposób interpretacji oraz wnioskowania wskazują, że mgr Jean Baptiste Baranyika wykazał umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych i wniósł istotny wkład w rozwój badań z zakresu nauk o ziemi i środowisku, a szczególnie procedur analitycznych wykorzystujących metody izotopowe, użytecznych w oznaczaniu jakościowym i ilościowym biokomponentów w wieloskładnikowych mieszaninach jakimi są paliwa ciekłe. Po zapoznaniu się z rozprawą mgr. Jeana Baptiste Baranyika **stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie wymagania stawiane w Ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych rozprawom doktorskim i wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

F. Wierzbicki

