

Recenzja rozprawy doktorskiej pt. „BADANIA RADIOLIZY I SKŁADU WYBRANYCH OLEJÓW PODSTAWOWYCH” mgr Andrzeja Olejniczaka

Przedmiot recenzji i ocena formalna rozprawy doktorskiej

W związku z otwartym postępowaniem doktorskim Pana **mgr Andrzej Olejniczak** z Wydziału Chemii, Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu zapoznałam się z kompletem wymaganych dokumentów, zgodnym z Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego Dz. U z 2017 r., poz. 1789.

Rozprawa doktorska została przygotowana pod opieką Pana prof. dr hab. Jerzego P. Łukaszewicza, obejmuje 222 strony maszynopisu. Praca poświęcona jest bardzo ważnym badaniom stabilności radiacyjnej materiałów i cieczy eksploatacyjnych, związanych z rozwojem energetyki jądrowej na świecie oraz planami budowy w Polsce reaktorów jądrowych średniej i małej mocy tzw. SMR. Wśród nich istotną grupę stanowią ciekłe środki smarowe. Mogą być one używane w obszarach reaktora oraz innych urządzeń i instalacji techniki jądrowej, w których w normalnych warunkach pracy wielkość zaabsorbowanej dawki promieniowania jest znikoma. Autor jako prezentację pracy wybrała formę monografii. Zatem rozprawa zredagowana jest w sposób ogólnie przyjęty, z podziałem nieformalnym na wstęp teoretyczny i część doświadczalną. Część literaturowa zajmuje 55 stron, część eksperymentalna 147, a na 20 stronach umieszczono literaturę. Doktorant zamieściła w pracy także spis treści, spis tabel i rysunków, stosowane akronimy, abstrakt w języku angielskim, streszczenie, wprowadzenie oraz dorobek naukowy. Bibliografia liczy 278 dobrze dobranych pozycji literaturowych. Do pracy dołączone są również „Dodatki” tzn. Notacje sygnałów ^{13}C NMR, kategorie i kody próbek olejów silnikowych oraz dodatkowe próbki olejów podstawowych i półproduktów rafineryjnych liczący 5 stron maszynopisu.

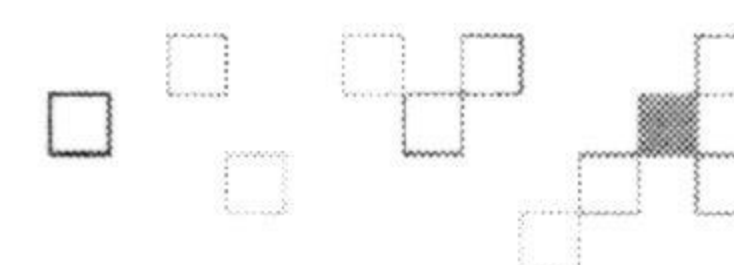
W części teoretycznej w kolejnych rozdziałach omówiono klasyfikację, otrzymywanie i skład olei podstawowych, syntetyczne oleje węglowodorowe, wpływ promieniowania jonizującego na oleje smarowe, wybrane zagadnienia radiolizy węglowodorów, odpadowe oleje zawierające tryt. Tę część zamyka bardzo dobrze postawiony cel pracy.

Z kolei w części doświadczalnej pojawiają się: materiały i metody pomiarowe, wyniki badań i ich dyskusja. Zakończona jest ona podsumowaniem, dodatkami oraz spisem cytowanej literatury (bibliografia). Zbiór dokumentów kończy, dorobek naukowy.

Ocena merytoryczna pracy doktorskiej

W części literaturowej zawarta została ogólna wiedza dotycząca olei podstawowych jak i syntetycznych, ich klasyfikacja, otrzymywanie i skład. Ponadto został przedstawiony obecny stan wiedzy na temat wpływu promieniowania jonizującego na oleje smarowe, wybrane zagadnienia radiolizy węglowodorów oraz zagrożenia radiologiczne wynikające z zawartości trytu w olejach odpadowych.

Oleje stanowią główny składnik ciekłych środków smarowych, zaliczanych do grupy cieczy eksploatacyjnych. Podstawowym ich zadaniem, jest zmniejszenie tarcia i zużycia współpracujących ze



sobą elementów. Oleje smarowe i ciecze eksploatacyjne spełniają szereg funkcji, często zależnych od specyficznego zastosowania. Współczesne oleje smarowe muszą sprostać coraz to wyższym wymaganiom. Uwarunkowane jest to przede wszystkim postępowaniem technologicznym. Zmiany konstrukcyjne maszyn i urządzeń pociągają za sobą konieczność pracy w coraz bardziej wymagających środowiskach np.: większe przeciążenia. Pożądane jest również obniżanie kosztów eksploatacji, czy wydłużenie bezawaryjnego czasu pracy. Nie bez znaczenia są również zmiany w legislacji europejskiej w zakresie ochrony środowiska. Najszybsze zmiany w jakości olejów dokonują się w sektorze olejów silnikowych. Sektor ten posiada największy udział w rynku olejów smarowych. Jego wartość szacowana jest na 40 miliardów dolarów. Biorąc pod uwagę szereg problemów na jakie napotyka elektryfikacja samochodów i transportu ciężarowego, spodziewane jest, że ten rosnący trend zostanie utrzymany co najmniej przez najbliższe lata. Ponieważ spełnienie norm jakościowych staje się niezwykle trudne przez oleje formułowane w oparciu o bazy konwencjonalne, obserwowany jest ciągły wzrost rynkowego udziału olejów pochodzących z katalitycznych procesów wodorowych np.: głębokiego hydrokrakingu oraz syntetycznych węglowodorów i estrów. Wysoka wartość zaawansowanych olejów silnikowych sprawia, że stają się one celem nadużyć, takich jak podrabianie składu oraz fałszerstwa celne i skarbowe. Wobec wzrastającej różnorodności produktów olejowych laboratoria celne i kryminalistyczne coraz częściej otrzymują do analizy próbki o złożonym lub nietypowym składzie. W celu wykrycia fałszerstw i precyzyjnego określenia kodów CN1 konieczny jest coraz głębszy wgląd w skład próbki. Klasyczne metody, wykorzystujące wartości parametrów fizykochemicznych do przypisania próbki do danej klasy stają się niewystarczające w coraz większej liczbie przypadków. Wobec powyższych wyzwań w pracy doktorskiej mgr A. Olejniczak przedstawił nowatorskie podejście chemometrycznej klasyfikacji olejów podstawowych i silnikowych w oparciu o szybką technikę analityczną jaką stanowi spektroskopia protonowego rezonansu jądrowego ^1H NMR. Pierwsze badania radiolizy olejów były związane z zastosowaniem olejów w energetyce jądrowej i ograniczały się do wyznaczania zmian parametrów fizykochemicznych, głównie lepkości. Badania te były jednak bardzo niepełne. W szczególności w literaturze brakowało informacji na temat radiacyjnej stabilności i mechanizmów dekompozycji nowych typów olejów podstawowych opartych na syntetycznych węglowodorach, jak alkilowane naftaleny i poli- α -olefiny. Doktorant w monografii przedstawia oleje wyróżniając się wysoką stabilnością radiacyjną i mogące znaleźć potencjalne zastosowanie w instalacjach techniki jądrowej. Najnowsze trendy w badaniach radiacyjnych olejów skupiają się na wykorzystaniu promieniowania jonizującego jako narzędzia do radiacyjnej modyfikacji, krakowania oraz symulowania procesu przyspieszonego starzenia olejów smarowych. Używane są tutaj głównie akceleratory elektronów. Jak obecnie wiadomo, niewielkie dawki promieniowania elektronowego potrafią wywołać korzystne zmiany ważnych użytkowych właściwości olejów. Część z parametrów ulegają jednak pogorszeniu. Metoda jest jeszcze daleka od komercyjnego zastosowania i wymaga lepszego zrozumienia procesów radiolitycznych zachodzących w różnych typach olejów podstawowych. Autor przedstawia również jaki wpływ na te procesy mają dodatki uszlachetniające. Radiacyjny kraking, umożliwia rozszczepienie wielkocząsteczkowych węglowodorów ciężkich frakcji olejowych przy temperaturze i ciśnieniu niższym niż w przypadku krakingu termicznego i katalitycznego. Może on znaleźć zastosowanie w przetwarzaniu olejów przepracowanych, nakierowanym na wytwarzanie wartościowych frakcji niskowrzących.

Symulowane starzenie jest niezwykle ważne w rozwoju nowych olejów podstawowych, testowaniu dodatków uszlachetniających oraz formułowaniu finalnych produktów. Dzięki wysokiej szybkości dawkowania jaką zapewniają akceleratory elektronów, radiacyjne starzenie olejów może stać się atrakcyjną alternatywą dla czasochłonnych klasycznych procedur. Podobnie jak w przypadku klasycznych testów, starzenie radiacyjne nie odzwierciedla w pełni realnych warunków, w których użytkowany jest olej; te są częstokroć specyficzne dla danego urządzenia. Może ono jednak zapewnić dobre korelacje dla niektórych parametrów fizykochemicznych i strukturalnych. Pan Andrzej Olejniczak przedstawia, radiacyjną wydajności wodoru $G(H_2)$, która może być uważana za miarę stabilności radiacyjnej, wykazuje dobrą korelację ze stabilnością oksydacyjną olejów podstawowych grupy I.W niniejszej pracy przedstawiony został jeszcze jeden aspekt zastosowania promieniowania jonizującego w badaniach olejów, mianowicie jego użycie do radiacyjnej fragmentacji związków wysokocząsteczkowych celem uzyskania informacji o ich strukturze. Na przykładzie wysokocząsteczkowych acyklicznych izoprenoidów, obecnych w olejach podstawowych grup I-III wg. API, pokazane zostało, że analiza produktów ich radiacyjnej fragmentacji pozwala określić typ i rozkład izoprenowych grup końcowych. W tym ujęciu, napromienianie próbek w połączeniu z chromatograficzną analizą niskocząsteczkowych produktów radiolizy może stać się alternatywą dla pirolitycznej chromatografii gazowej. Ważnym aplikacyjnym zagadnieniem z pogranicza chemii radiacyjnej i radiochemii poruszonym w pracy doktorskiej jest kwestia zanieczyszczenia olejów izotopami promieniotwórczymi. Problem ten dotyczy olejów użytkowanych w warunkach bezpośredniego kontaktu z radionuklidami lub wystawionych na promieniowanie mogące aktywować występujące w nich pierwiastki. Przypadek pierwszy dotyczy w szczególności wytwarzania radioizotopów, produkcji paliwa jądrowego i przetwarzania zużytych elementów paliwowych. Aktywacja zachodzi przede wszystkim w reaktorach jądrowych wskutek oddziaływania promieniowania neutronowego. Do chwili obecnej, oleje smarowe nie zostały całkowicie wyeliminowane z tego typu instalacji. Ponadto, zgromadzone oleje odpadowe zawierające tryt, izotopy uranu, plutonu czy długożyciowe produkty ich rozszczepienia (^{137}Cs , $^{90}Sr/^{90}Y$), pozostają niebezpieczne przez całe dziesięciolecia co wynika z czasu ich połowicznego zaniku. Wymagają one odpowiedniego i kosztownego składowania lub dekontaminacji. Doktorant przedstawiona również analizę produktów radiacyjno-oksydacyjnej degradacji zawartych w odpadowych olejach zanieczyszczonych trytem. Poznanie składu takich olejów jest pomocne w ustaleniu mechanizmów degradacji i wbudowywania się trytu oraz stanowi pierwszy krok na drodze do opracowania metod dekontaminacji odpadów.

W mojej opinii praca doktorska jest przejrzysta, zawarte w niej są najistotniejsze informacje związane z analizowanym tematem. Ich zestawienie utwierdza czytelnika w przekonaniu, że Doktorant potrafi krytycznie analizować literaturę przedmiotu i dobierać te informacje, które są istotne z punktu widzenia uzyskanych wyników. Mgr Andrzeja Olejniczaka trafnie stawia wnioski.

Wyniki pracy doktorskiej i ich znaczenie

Kolejną częścią rozprawy doktorskiej mgr **Andrzej Olejniczak** są wyniki badań i ich. Doktorant wykonał w niej następujące zadania: analizę niskocząsteczkowych produktów radiolizy olejów podstawowych która dostarczyła wartościowych informacji na temat struktury cząsteczek występujących

w olejach; określił wydajność radiacyjną tworzenia wodoru, przyjmując za jej miarę stabilność radiacyjną próbki, która jest uwarunkowana składem strukturalnym oleju, głównie zawartością jedno- i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, i może być prognozowana na podstawie parametrów strukturalnych wyznaczonych z widm ^1H NMR; przedstawiał wydajność radiacyjną tworzenia wodoru dla różnych typów węglowodorowych olejów podstawowych zostało dobrze skorelowana ze stabilnością termooksydacyjną próbki; przedstawiał analizę składu strukturalnego próbek alkilowanych naftalenów, zbadał trwałe produkty ich γ -radiolizy oraz powiązanie składu strukturalnego z uzyskiwanymi produktami radiolizy; wykonał analizę składu strukturalnego próbek poli- α -olefin, w celu zbadania trwałych produktów ich γ -radiolizy, powiązania składu strukturalnego z uzyskiwanymi produktami radiolizy; określił wpływ dodatku alkilowanych naftalenów oraz innych wybranych dodatków uszlachetniających na radiacyjną wydajność wodoru w poli- γ -olefinach; przeprowadził analizę produktów radiacyjnej fragmentacji wysokocząsteczkowych acyklicznych węglowodorów izoprenoidowych obecnych w olejach podstawowych grup I-III; zaproponował model umożliwiający rekonstrukcję stosunku izoprenowych grup końcowych z rozkładów stężeń produktów radiolitycznych; przeprowadził analizę obecnych w odpadowych olejach zanieczyszczonych trytem produktów radiacyjno-oksydacyjnej fragmentacji, ze szczególnym uwzględnieniem związków izoprenoidowych; zaproponował metody separacji podstawionych trytem polarnych produktów degradacji z przepracowanych olejów oraz powiązał radiacyjną wydajność tworzenia wodoru ze składem strukturalnym oleju. Wszystkie cele te w świetle analizy uzyskanych wyników uważam za osiągnięte.

W rozdziale 2 autor przedstawia materiały i metody pomiarowe. Imponująca jest ilość układów wytypowanych do analizy oraz ilość metod pomiarowych m.in. FT-IR, NMR, XRF, LSC, CHN czy analizy chromatograficzne, które stanowią bardzo dobrze dobraną całość, aby scharakteryzować badane materiały. Wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej mgr Andrzeja Olejniczaka mogą znaleźć praktyczne zastosowanie. W swoich badaniach wykazał użyteczność modelu PCA, wykorzystującego profile spektralne ^{13}C NMR, w identyfikacji najważniejszych różnic w składzie strukturalnym próbek olejów podstawowych należących do grup I-III. Wydajność radiacyjna wodoru jest w najwyższym stopniu uzależniona od zawartości związków aromatycznych. Zależność $G(\text{H}_2)$ od zawartości węgla aromatycznego i protonów aromatycznych opisał funkcją wykładniczą, a obserwowane odchylenia wynikają z różnic w stosunku zawartości jedno- i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Radioliza wysokocząsteczkowych izoprenoidowych alkanów, obecnych w wysokowrzących frakcjach ropy naftowej, prowadzi do bogatego spektrum produktów ich radiacyjnej fragmentacji. Analiza tych produktów może dać pewien wgląd w skład izoprenoidowy próbki, w szczególności pozwolić na ustalenie rodzaju grup końcowych, czy typu połączeń poszczególnych jednostek izoprenowych. Uzyskane wyniki są komplementarne i w pełni zgodne z oczekiwanym składem izoprenoidowym próbki wyznaczonym na podstawie badań ^{13}C NMR. Autor rozprawy wykazał, że stosunek wydajności radiacyjnych fragmentacyjnych izoprenoidów i n -alkanów ($G(\text{izop})/G(n\text{-alk})$) dobrze koreluje z zawartością węgla izoprenowego ($A_{\text{izop}}/A_{\text{tot}}$), a na podstawie profili wydajności radiacyjnych produktów fragmentacji $G(\text{izop})$ można zrekonstruować rozkłady izoprenoidowych grup końcowych w próbkach.

W próbkach PAO wysokiej lepkości (PAO-40, PAO-100) zidentyfikowano po raz pierwszy izolowane fragmenty T-rozgałęzione oraz izolowane wewnętrzne rozgałęzienia metylowe. Obie powyższe cechy czynią PAO wysokiej lepkości w pewnym stopniu strukturalnie podobnymi do olejów podstawowych pochodzących z głębokiego hydrokrakingu i izomeryzacji parafin (grupa III API). Uzyskane wyniki wskazują również, iż PAO wysokiej lepkości charakteryzują się nieco wyższą liczbą nadmiarowych rozgałęzień na cząsteczkę. Stabilność radiacyjna PAO jest zdecydowanie niższa niż olejów podstawowych grup I-II oraz alkilowanych naftalenów. Z punktu widzenia procesów radiolitycznych można sklasyfikować je jako polimery typu sieciująco-degradującego. Analiza rozkładów wydajności radiacyjnych produktów fragmentacji może dostarczyć pewnych informacji o strukturze PAO. Doktorant wykazał, że olefiny powstają głównie w procesach niezależnych od szybkości dawkowania, a dodatkowym źródłem 1-alkenów jest reakcja dysproporcjonowania rodników. Nieodłącznym elementem towarzyszącym użytkowaniu olejów w warunkach wystawienia na promieniowanie jonizujące są procesy radiolityczne. Ich przebieg, częstokroć zazębiający się z termooksydacyjną i mechaniczną degradacją, skutkuje postępującym pogorszeniem właściwości użytkowych olejów i w rezultacie prowadzi do uciążliwych odpadów. Klasyczne dodatki uszlachetniające z grupy przeciwutleniaczy, jak pokazano na przykładzie stabilizacji PAO (tabela 3.17, str. 143), mogą być nieskuteczne w zmiataniu rodników innych niż centrowane na atomie tlenu. Ponadto, mogą one ulegać szybszemu wyczerpywaniu, a promieniowanie neutronowe, ogranicza możliwość zastosowania niektórych z nich. W świetle powyższych rozważań, istotną kwestią staje się dobór olejów podstawowych pod względem optymalnej, przy zachowaniu dobrych właściwości smarnych, stabilności radiacyjnej. Mgr Andrzej Olejniczak w pracy doktorskiej określił wpływ promieniowania jonizującego na „typowe” oleje podstawowe, pochodzące z przeróbki ropy naftowej, grup I-III, oraz syntetyczne węglowodory: poli- α -olefiny i alkilonaftaleny. W pracy wiele uwagi poświęcono zbadaniu składu próbek wyjściowych. Posłużono się tutaj głównie technikami ^1H i ^{13}C NMR, używając zarówno procedur klasycznych, obejmujących identyfikację charakterystycznych fragmentów strukturalnych i wyznaczenie wartości średnich parametrów strukturalnych, jak i metod chemometrycznych. Pierwsze podejście pozwoliło określić strukturę alkilowanych naftalenów (średnia długość podstawników, średni stopień i pozycja podstawienia naftalenu), wykazać odmienną budowę PAO wysokiej lepkości (obecność wewnętrznych metylorozgałęzień i izolowanych struktur T-rozgałęzionych) oraz za postulować, iż cechują się one wyższą liczbą nadmiarowych rozgałęzień na cząsteczkę. W obrębie grupy I, dla olejów podstawowych i wydzielonych z nich frakcji aromatycznych, wraz ze wzrostem zakresu temperatury wrzenia, wykazano odmienny trend w zawartości węgla aromatycznego, odpowiednio wzrost dla olejów i spadek dla frakcji aromatycznych. Dla olejów grup I-III, wskazano różnice w składzie strukturalnym, takie jak spadek zawartości węgla aromatycznego oraz naftenowego (przy przejściu od grupy I do grupy III) oraz wyższy udział wewnętrznych Me- i Et-rozgałęzień dla próbek grupy III. Ponadto, dla występujących w olejach grup I-III acyklicznych węglowodorów izoprenowych (izopranów), możliwe było określenie typu połączeń jednostek izoprenowych (regularności) oraz rodzaju grup końcowych. Dzięki modelowi PCA, wykorzystującemu profile spektralne ^{13}C NMR, dodatkowo wskazać, że próbki olejów grupy III cechują się nie tylko wyższą zawartością Me i Et-rozgałęzień, ale również struktur T-rozgałęzionych o dłuższych łańcuchach bocznych (Pr). Model ten okazał się również pomocny w identyfikacji sygnałów izopranów.

Modele chemometryczne (PCA, SOM), skonstruowane dla olejów podstawowych i półproduktów rafineryjnych w oparciu o binowane dane ^1H NMR, pozwalały nie tylko na przypisanie próbek do odpowiednich klas, ale również dostarczały wartościowej informacji strukturalnej, powiązanej z właściwościami fizykochemicznymi. W oparciu o uzyskane dane strukturalne, dla poli- α -olefin i alkilowanych naftalenów doktorant powiązał niskocząsteczkowe produkty ich radiacyjnej fragmentacji ze składem próbki. Wykazał, że oleje alkoaromatyczne, cechują się wysoką stabilnością radiacyjną, a główną przemianą zachodzącą podczas ich napromieniania jest sieciowanie. Poli- α -olefiny znalazły się w grupie próbek o najniższej stabilności radiacyjnej. W ich przypadku istotną rolę odgrywa zarówno sieciowanie jak i degradacja, prowadząc do znacznego poszerzenia zakresu temperatury wrzenia próbki. Dla olejów podstawowych grup I-III badania strukturalne umożliwiły przypisanie wielorozgałęzionych metyloalkanów, jako produktów radiacyjnej fragmentacji wysokocząsteczkowych izopranów. Względne wydajności tych produktów fragmentacyjnych są dobrze skorelowane z zawartością węgla typu izoprenowego (Aizop/Atot) wyznaczoną techniką ^{13}C NMR. W oparciu o rozkłady stężeń produktów fragmentacji opracował model umożliwiający, zrekonstruowanie ilościowego stosunku izoprenoidowych grup końcowych w próbce. Kolejny etap badań obejmował skonstruowanie modelu matematycznego pozwalającego na predykcję stabilności radiacyjnej próbki w oparciu o wartości parametrów strukturalnych. Założono użycie spektroskopii ^1H NMR. Model taki umożliwiał wstępną ocenę stabilności radiacyjnej próbek, bez konieczności przeprowadzania czasochłonnnych procedur napromieniania, analizy produktów radiolizy, bądź też wyznaczenia zmian wartości parametrów fizykochemicznych. Założono, że dobrą miarą stabilności radiacyjnej jest wydajność radiacyjna wodoru ($G(\text{H}_2)$). Dla próbek alkilowanych naftalenów, możliwe było opisanie zależności $G(\text{H}_2)$ od średniej długości łańcucha alkilowego funkcją liniową. W przypadku próbek olejów grupy I i ich nasyconych i aromatycznych frakcji, zależność $G(\text{H}_2)$ od zawartości węgla aromatycznego i protonów aromatycznych, przyjmowała postać funkcji wykładniczej. Bardziej ogólny model, oparty był o 2 pierwsze składowe główne i obejmował 61 próbek, w tym olejów podstawowych różnych klas lepkości, pochodzących z różnych rafinerii i w niektórych przypadkach zbieranych w pewnym odstępie czasowym. Ważnym problemem dotyczącym niektórych obszarów zastosowań olejów smarowych w instalacjach techniki jądrowej jest kwestia zanieczyszczenia olejów izotopami promieniotwórczymi. W niniejszej pracy skupiono się na charakteryzacji odpadowych olejów zanieczyszczonych trytem. Zastosowanie techniki SPE pozwoliło na opracowanie szybkiej procedury separacji produktów utleniania z tych odpadów, wykazało, że tryt z dużą selektywnością wbudowuje się w produkty utleniania oleju. Usunięcie polarnych produktów degradacji oleju pozwala zatem nie tylko zregenerować matrycę olejową, ale również uzyskać wysoki (~95%) stopień jej dekontaminacji. Wyizolowane wysokoaktywne frakcje mogą w dalszej kolejności posłużyć do odzysku trytu, zwiększając opłacalność tego procesu. Poprzez szczegółową analizę produktów utleniania oleju, zawierającego w swoim składzie węglowodory o izoprenowym szkielecie, potwierdzono dla „rzeczywistych” próbek, adekwatność procesów utleniania. Wobec faktu, iż radioliza i degradacja termooksydacyjna przebiegają przez wspólny etap reakcji wolnorodnikowych, dla próbek olejów grupy I i IV, podjęto próbę powiązania ich stabilności radiacyjnej i termooksydacyjnej. Jako parametr stabilności radiacyjnej przyjęto wartość $G(\text{H}_2)$, natomiast stabilność oksydacyjną oceniano w oparciu o wartość absorbancji pasma grup karbonylowych i powierzchnię

pików pasm produktów utleniania w widmach ^1H NMR. Dla próbek olejów podstawowych grupy I, różniących się klasą lepkości, uzyskano dobrą korelację powyższych parametrów. Próbki PAO, cechowały się znacznie niższą stabilnością radiacyjną i termooksydacyjną, jednakże w obrębie ich grupy nie odnotowano dobrej korelacji pomiędzy tymi parametrami. Końcowy, nieco odrębny etap badań poświęcono opracowaniu chemometrycznych metod klasyfikacji i potwierdzania autentyczności olejów silnikowych. Wykazano, że metoda oparta na binowanych danych ^1H NMR, pomimo iż wykazuje dobrą skuteczność w rozpoznawaniu głównych klas olejów oraz „zimowej” klasy lepkości SAE, niestety poza detekcją dodatku estrów nie pozwoliła na identyfikację innych składników baz olejowych. Model PCA oparty na stanowiącym swoisty odcisk palca spektralnym profilu grup CH_3 , zapewnił głębszy wgląd w skład próbki. Strategia ta umożliwiła rozróżnienie olejów silnikowych zawierających PAO i oleje z hydrokrakingu. Była również skuteczna w rozróżnianiu półsyntetycznych olejów silnikowych sformułowanych na bazie tych składników i konwencjonalnych olejów podstawowych (grupa I). Należy podkreślić, że model ten zbudowano w oparciu o średnio rozdzielcze widma (300 MHz), co dobrze prognozuje przeniesieniu metody na kompaktowe spektrometry NMR (obecnie do 100 MHz), coraz częściej stanowiące wyposażenie laboratoriów celnych i kontroli jakości. Uzyskana separacja klas na wykresie rozrzutu PCA jest również dobrym prognostykiem dla opracowania dyskryminacyjnych modeli rozróżniania olejów silnikowych pod względem składu zastosowanej bazy olejowej. Kontynuacja badań w tym zakresie jest zatem celowa. Szczególnie na wyróżnienie zasługuje ta część badań, i to ona wnosi zasadniczą wagę do uzyskanych wyników.

Recenzowana rozprawa doktorska zawiera wiele nowych i interesujących wyników szczególnie istotnych z punktu widzenia eksploatacji reaktorów jądrowych. Dlatego temat rozprawy uważam za bardzo ważny, zarówno z poznawczego jak i aplikacyjnego punktu widzenia, a uzyskane wyniki za bardzo interesujące. Rozprawa jest spójna, przemyślana pod względem eksperymentatorskim, zawiera nowe i istotne wyniki.

Warto zwrócić uwagę, że manuskrypt pracy został przygotowany bardzo starannie. Szata graficzna jest estetyczna i czytelna. Doktorant zadbał o przejrzystość i jasność opisów, chociaż doktorat jest bardzo obszerny, całym rękopis to 222 strony.

W trakcie lektury nasuwają się jednak pewne pytania i na tym etapie oceny chciałabym poprosić o dyskusję w następującym zakresie tematycznym:

- 1) Tabela 1.1 może dobrze byłoby, aby wskaźnik lepkości był wrażony w określonych jednostkach
- 2) Analiza CHN według mnie powinna być w innym rozdziale niż tym dotyczącym „Metod chromatograficznych”
- 3) Próbki mierzono trzykrotnie za pomocą ciepło scyntylacyjnego Licznika Wallac 1409 stosując czas zliczania 300s, czy nie za krótko, czym było to podyktowane?
- 4) Jak była wydajność bezwzględna i względna detektora stosownego do pomiarów?
- 5) Czy mógłby Pan coś więcej powiedzieć jaki wpływ na wyniki końcowe, wydajność pomiaru z użyciem scyntylatora ciepłego dla badanych próbek miało gaszenie chemiczne, barwne i proces samoadsorpcji.

- 6) Wspomniał Pan w doktoracie o dobieraniu składu koktajlu scyntylacyjnego. Nie wątpliwe mają one wady tj. :(toksyczne rozpuszczalniki, duże objętości odpadów, występowanie gaszenia, stosunkowo duże tło, niemożność odzyskania próbki po pomiarze) i zalety (brak czynnika geometrycznego, łatwość wykonania pomiaru, możliwość pomiaru promieniowania beta o niskiej energii). Czy mógłby Pan przedstawić swoją opinie na temat stosowania ciekłych scyntylatorów w badaniach?

Wymienione powyżej punkty mają formę sugestii lub mogą stanowić początek dyskusji w trakcie obrony pracy doktorskiej nie umniejszają znacząco wartości merytorycznej pracy. Tym bardziej, że jak już wspomniano wcześniej, w rozprawie umieszczony został dorobek naukowy Doktoranta w formie spisu publikacji naukowych, gdzie sumaryczny IF=123,403; liczba punktów ministerialnych 2188 a liczba cytowani według bazy Scopus 304. Prace te świadczą o tym, że uzyskane w ramach rozprawy doktorskiej wyniki w dużej ilości zostały już opracowane, zrecenzowane i opublikowane. Ponadto moja ocena całości aktywności naukowo-publikacyjnej mgr Andrzeja Olejniczaka jest bardzo dobra, ponadprzeciętna. Wynika z niej, że Doktorant jest rozpoznawalnym badaczem na arenie międzynarodowej i polskiej, a wysoka liczba cytowań jak na ten etap kariery naukowej, zważywszy na podejmowany w nich aktualny problem badawczy i opisywane wyniki, dodatkowo potwierdzają moją ocenę.

Wniosek końcowy

Podsumowując przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana **mgr Andrzeja Olejniczaka** spełnia wymogi ustawowe stawiane rozprawom doktorskim (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. art. 14 ust.1 pkt.1, art.14 ust.2 pkt.2 oraz art.20 ust.5) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tj. Dz.U. z 2017r., poz.1789 ze zm.). Ponadto co warto podkreślić, badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej **mgr Andrzeja Olejniczaka** stanowią odpowiedź na realne zapotrzebowanie ze strony energetyki jądrowej dotyczące zastosowania różnego typu olejów smarowych. Biorąc powyższe argumenty pod uwagę, zwracam się więc do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne, Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczenie Jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ze względu na wyjątkowy walor poznawczy przedłożonej do oceny pracy doktorskiej oraz jej duży aspekt praktyczny, stawiam wniosek Wysokiej Radzie Dyscypliny Nauki Chemiczne, Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o jej wyróżnienie.

Lublin, 02.01.2024



dr hab. Ewa Skwarek prof. UMCS