



dr hab. inż. Magdalena Frańska
e-mail: magdalena.franska@put.poznan.pl
Wydział Technologii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
www.fct.put.poznan.pl

Poznań, 8.01.2024 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgra inż. Tomasza Otlowskiego pt. „Improwizowane materiały wybuchowe HME. Opracowanie procedur oceny zagrożenia, zabezpieczenia próbek i unieszkodliwiania”

Recenzowana praca doktorska została wykonana w Zakładzie Chemii Supramolekularnej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz w jednostce Państwowej Straży Pożarnej w Poznaniu. Praca była realizowana w ramach programu Ministerstwa Edukacji i Nauki RP „Doktorat wdrożeniowy”. Promotorem rozprawy jest dr hab. Błażej Gierczyk, prof. UAM, Wydział Chemii.

Podstawa wykonania recenzji

Podstawą opracowania recenzji jest pismo Pana prof. dr hab. Macieja Kubickiego, Dziekana Wydziału Chemii UAM z dnia 17 listopada 2023 roku, dotyczące wykonania recenzji przedmiotowej rozprawy.

Charakterystyka tematyki rozprawy doktorskiej

Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy improwizowanych materiałów wybuchowych „HomeMade Explosives” (HME). Praca składa się z dwóch części. Pierwsza dotyczy usystematyzowania wiedzy dotyczącej HME, omówienia problematyki dostępności informacji o metodach otrzymywania HME oraz ich weryfikacji. Druga część pracy dotyczy analizy HME przygotowywanych na bazie mieszanin składników spożywczych i nadtlenu wodoru oraz analizy śladów materiałów wybuchowych z wykorzystaniem adsorbentów polimerowych do wstępnego zateżnienia analitów w detekcji próbek środowiskowych za pomocą techniki FAPA-MS.

Doktorant słusznie zauważył, że istnieje ogromny dostęp do informacji amatorskich lub naukowych dotyczących HME. Wiele opracowań tego typu można znaleźć w księgarniach

internetowych bądź na stronach internetowych firm sprzedających pomoce dydaktyczne dla służb odpowiadających za bezpieczeństwo. Wykorzystując dostępne informacje można zbudować laboratorium produkujące HME. Dostępne są także odtajnione podręczniki wojskowe, opracowania służb specjalnych, gdzie opisano sposoby wytwarzania HME do celów sabotażowych. Wiele informacji dostępnych jest również na tzw. forach internetowych. Możliwości otrzymywania różnego rodzaju improwizowanych materiałów wybuchowych są praktycznie nieograniczone, co wymusiło konieczność wytypowania przez Doktoranta części HME do dalszych badań i zawężenie zakresu pracy do tych HME, których właściwości nie były dotychczas przeanalizowane dostatecznie.

W ramach badań poligonowych Doktorant przetestował materiały wybuchowe otrzymane przy zastosowaniu stężonego nadtlenu wodoru, nitrometanu, azotanu(V) amonu, i chloranu(V) potasu. Azotan(V) amonu może służyć do otrzymania improwizowanych materiałów wybuchowych w połączeniu z glinem, magnezem, nitrometanem lub cukrem pudrem. Chloran(V) potasu w połączeniu z takimi produktami jak np. pasta do butów, masło orzechowe, smalec, nafta, olej do smażenia może służyć do otrzymania mieszanin wybuchowych o plastycznych konsystencjach. Doktorant przebadął metody podnoszenia wrażliwości nitrometanu na pobudzenie impulsem detonacyjnym. Badania te pokazały, że związek ten może być uczulany różnymi aminami w stanie czystym, np. etyloaminą lub aniliną, a podobny efekt można uzyskać przy zastosowaniu utwardzaczy tworzyw sztucznych, wody amoniakalnej, papieru toaletowego lub wkładu chłonnego pieluch dziecięcych. Przy użyciu stężonego nadtlenu wodoru (ok. 60%) oraz produktów spożywczych, tj. kawa, herbata, cynamon, kakao, papryka, kurkuma, mak, melisa, kaszka mleczna można otrzymać tzw. materiały HPOM (ang. hydrogen peroxide organic matter/material). **Wyniki przeprowadzonych badań oraz najważniejsze dane z zakresu improwizowanych materiałów wybuchowych Doktorant przedstawił w formie poradnika dla służb.** Kolejne przeprowadzone przez Doktoranta badania miały na celu określenie markerów, których identyfikacja mogłaby mieć praktyczne zastosowanie w działaniach śledczych. W ramach tych badań Doktorant porównywał widma IR uzyskane dla czystych składników spożywczych, tj. herbata, kawa, kurkuma, czerwona papryka, z wytworzonymi na ich bazie mieszaninami HPOM. Otrzymane widma IR mieszanin HPOM, oraz czystych składników spożywczych były bardzo podobne, czyli analiza FT-IR lub spektroskopia Ramana nie umożliwiają identyfikacji próbek w których artykuły spożywcze i nadtlenek wodoru zostały użyte do otrzymania

mieszanin wybuchowych, mogą jednak służyć do identyfikacji nadtlenu wodoru. Lepsze wyniki zostały uzyskane przez Doktoranta przy zastosowaniu sprzężenia chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS). W ekstrakcie z czarnej herbaty poddanej działaniu H_2O_2 wykryto produkt utlenienia kofeiny – kwas dimetyloparabanowy (DMPA). Doktorant ustalił, że reakcję tę można opisać za pomocą modelu kinetycznego pseudo-pierwszego rzędu. Związek ten nie powstaje podczas kontaktu czarnej herbaty z powietrzem, a stosunek stężenia tego związku do stężenia kofeiny może być użyty do określenia czasu kontaktu czarnej herbaty z nadtlaniem wodoru. Natomiast w przypadku kawy wskaźnikiem, że została ona poddana działaniu stężonego nadtlenu wodoru, okazał się spadek stosunku ilości kwasu linolenowego do kwasu palmitynowego oraz spadek stosunku ilości kofeiny do kwasu palmitynowego. Markerem wskazującym na potraktowanie kurkumy nadtlaniem wodoru okazał się brak α -turmeronu i bardzo małe ilości β -turmeronu (kurlonu), a określenie stężeń tych związków może być użyte do oszacowania czasu kontaktu kurkumy z nadtlaniem wodoru. W papryce poddanej działaniu nadtlenu wodoru Doktorant zauważył spadek stosunku zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych do całkowitej zawartości kwasów tłuszczowych.

Kolejny etap badań przeprowadzonych przez Doktoranta dotyczył wpływu materiałów wybuchowych na środowisko. Mieszaniny typu HPOM wytwarza się z naturalnych składników i nadtlenu wodoru co pozwala przyjąć, że nie wywierają negatywnego wpływu na środowisko. Jednakże inne materiały wybuchowe, wojskowe lub cywilne, produkowane komercyjnie oraz produkowane nielegalnie, ze względu na zawartość różnych związków chemicznych mogą wywierać negatywny wpływ na środowisko. W celu analizy próbek środowiskowych, a konkretnie do ich zatężania, Doktorant wykorzystywał tzw. funkcjonalne adsorbenty polimerowe. Doktorant, we współpracy z dr hab. Michałem Cegłowskim, prof. UAM opracował syntezę porowatych adsorbentów oraz przebadał zachodzące na nich procesy adsorpcji wybranych substancji wybuchowych, tj. kwasu pikrynowego, heksogenu, pentrytu. Adsorpcja tych związków przebiegała zgodnie z modelem izotermy Langmuira, a pojemności adsorpcyjne polimerów dobrze korelowały z ich porowatością. Doktorant przebadał także wpływ pH na proces adsorpcji i najodpowiedniejsza wartość pH wynosiła 6. Proces adsorpcji najlepiej zachodził dla kwasu pikrynowego, a najslabiej dla heksogenu. Badania kinetyki adsorpcji wykazały, że proces ten zachodzi zgodnie z modelem pseudo-drugiego rzędu. Badanie termodynamiczne adsorpcji wykazały, że dla analizowanych związków jest to proces endotermiczny, któremu sprzyja podwyższenie temperatury, a jego siłą napędowa jest wzrost

entropii. Badania dotyczące możliwości powtórnego wykorzystania adsorbentów wykazały bardzo niewielki spadek pojemności adsorpcyjnej po kolejnych cyklach. Doktorant udowodnił, że otrzymane adsorbenty polimerowe w połączeniu ze spektrometrią mas z jonizacją FAPA można wykorzystać do ilościowego oznaczania analizowanych związków wybuchowych. Np. w przypadku kwasu pikrynowego, uzyskano 20-krotnie niższy limit detekcji niż podczas bezpośredniej analizy roztworu tego związku. Z kolei na podstawie analizy próbki wody rzecznej zawierającej badane związki wybuchowe stwierdzono brak istotnego wpływu tzw. matrycy na wyniki analizy tych związków. Reasumując uzyskane porowate adsorbenty polimerowe nadają się do selektywnej adsorpcji różnych związków wybuchowych, a następnie, w połączeniu z techniką FAPA-MS, do ich ilościowego oznaczania w próbkach środowiskowych. **Należy podkreślić, że taka analiza próbek środowiskowych może być istotna nie tylko w szacowaniu wpływu materiałów wybuchowych na środowiska, ale także w wykrywaniu miejsc nielegalnej produkcji materiałów wybuchowych.**

Podjęta zatem przez Doktoranta tematyka badawcza jest niezwykle istotna i z pewnością przyczynia się do pogłębienia wiedzy dotyczącej improwizowanych materiałów wybuchowych, jak również do rozwoju nowych technik analizy HME otrzymanych na bazie mieszanin składników spożywczych i nadtlenku wodoru. Praca ma bogaty aspekt poznawczy pod względem analizy śladów materiałów wybuchowych z wykorzystaniem adsorbentów polimerowych do wstępnego zateżania analitów.

Podsumowując, treść rozprawy jest zgodna z jej tematem, cele pracy zostały sformułowane prawidłowo i zostały w pełni zrealizowane.

Formalna ocena pracy

Praca doktorska Pana mgra inż. Tomasza Otłowskiego napisana jest w formie dysertacji złożonej z 360 stron. Składa się ze streszczenia w języku polskim i angielskim, wstępu i opisu celu pracy, części wdrożeniowej, części analitycznej (literaturowej, doświadczałnej, wyników i dyskusji, literatury), podsumowania. Brakuje na końcu pracy zestawienia wykazu dorobku naukowego osiągniętego przez Doktoranta. Cel pracy jest jasny, nie budzi wątpliwości. Wybór celu rozprawy uważam za w pełni uzasadniony nie tylko z naukowego punktu widzenia, ale także ze względu na perspektywę wdrożenia opracowanych metod w procedurach stosowanych przez odpowiednie służby zajmujące się bezpieczeństwem chemicznym, pirotechniką, a także w kryminalistyce.

Praca napisana jest w sposób zrozumiały, widać, że Doktorant bardzo dobrze przeanalizował literaturę, swobodnie porusza się w obszarze podjętej tematyki badawczej. Praca została zredagowana poprawnie. Napisana jest zwięzłym językiem, stylistycznie bez zarzutu i bardzo starannie pod względem formalnym, o czym świadczy niewielka ilość drobnych błędów redakcyjnych, których nie sposób uniknąć np. strona 3 - „...kilka metod pozyskiwania materiałów wybuchowy...”, strona 25 - „...nie mniej jednak...”, strona 27 - „azotynowe”, strona 66 - „Obie metody zależą od...”, strona 94 - „...Cl₂, H₂, O₂.W...”, strona 128 „...oparte na azotanu amonu...”, strony 294-296 - niepotrzebne powtórzenia tytułów tabel. Nieczytelne są napisy na kilku rysunkach (np. strona 39 - Ryc. 9, strona 45 - Ryc. 13). W przypadku odnoszenia się do stron internetowych zazwyczaj podaje się datę dostępu do nich. Stosowane skróty substancji wybuchowych autor zamieścił w Tabeli 4.11.1 (strony 230 - 275), jednakże uważam, że wskazane byłoby zamieszczenie na początku pracy wykazu stosowanych oznaczeń i skrótów. Byłby on bardzo pomocny przy czytaniu pracy. Podpis pod Ryciną 1 (strona 10) jest dyskusyjny, gdyż przedstawiony rysunek nie zawiera rysu historycznego, aczkolwiek cytowany odnośnik 40 jest właściwy. Praca ogólnie napisana jest pod względem edytorskim starannie. Na pochwałę zasługują bardzo wysokiej jakości samodzielnie wykonane zdjęcia.

Podsumowując rozprawę doktorską Pana mgr inż. Tomasza Otłowskiego pod względem formalnym oceniam bardzo pozytywnie.

Ocena merytoryczna pracy

Pan mgr inż. Tomasz Otłowski w ramach realizacji pracy doktorskiej przeprowadził wiele trudnych, a nawet nieraz niebezpiecznych eksperymentów. W ramach badań poligonowych Doktorant przetestował materiały wybuchowe otrzymane przy zastosowaniu różnych reagentów. Doktorant przedstawił szeroki zakres prac, jaki zrealizował, aby osiągnąć postawione sobie cele, mianowicie stworzenie poradnika dla służb odpowiedzialnych za bezpieczeństwo publiczne, w szczególności podjęcie próby uporządkowania wiedzy dotyczącej HME.

Doktorant wykazał się biegłą znajomością zagadnień z zakresu analizy instrumentalnej, a w szczególności w zakresie spektrometrii w podczerwieni (FT-IR), chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) oraz spektrometrii mas z jonizacją FAPA. Ponadto, realizacja pracy wymagała opanowania dużych umiejętności eksperymentalnych oraz poligonowych, które to Doktorant niewątpliwie posiada.

Biorąc pod uwagę dobór tematu pracy i odpowiedniej literatury, Doktorant wykazał się biegłością w przedmiotowej tematyce a uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że praca zawiera bardzo wiele elementów nowości naukowych. Autor bezbłędnie dobrał i zastosował odpowiednie techniki badawcze oraz bardzo dobrze przeprowadził interpretację uzyskanych wyników. Poziom naukowy pracy jest bardzo wysoki, co potwierdza opublikowanie w prestiżowym czasopiśmie wyników badań dotyczących zastosowania adsorbentów polimerowych: M. Cegłowski, T. Otlowski, B. Gierczyk, S. Smeets, A. Lusina, R. Hoogenboom, Explosives removal and quantification using porous adsorbents based on poly(2-oxazoline)s with various degree of functionalization, Chemosphere 340, 2023, 139807 (10.1016/j.chemosphere.2023.139807). Natomiast praca dotycząca wyników eksperymentów przeprowadzonych z użyciem produktów spożywczych została opublikowana również w wysoko punktowanym czasopiśmie: T. Otlowski, M. Zalas, B. Gierczyk, Forensic analytical aspects of homemade explosives containing grocery powders and hydrogen peroxide, Scientific Reports 14, 2024, 750 (10.1038/s41598-024-51335-w).

Spośród stosowanych przez Doktoranta metod instrumentalnych spektrometrię mas można uznać za wiodącą w recenzowanej pracy, dlatego uzasadnione byłoby zamieszczenie przykładowych widm masowych, jak również wyjaśnienie pochodzenia jonów przy m/z 361 i 267 (strony 308, 340), pomimo że są one omówione w odnośnikach 78 i 122. Na chromatogramie przedstawionym na Rycinie 8 (str. 324) zaznaczony jest pik kwasu linolowego (ang. *linoleic acid*), jednak wyznacznikiem wskazującym, że kawa została potraktowana stężonym H_2O_2 okazał się stosunek kwasu linolenowego do kwasu palmitynowego. Wobec tego należałoby zaznaczyć pik kwasu linolenowego.

Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska Pana mgra inż. Tomasza Otlowskiego jest nowatorska oraz oryginalna, wnosi znaczący wkład w rozwój wiedzy w zakresie improwizowanych materiałów wybuchowych. Realizacja badań wymagała od Doktoranta dużej wiedzy teoretycznej oraz umiejętności praktycznych z kilku dyscyplin. Podjęcie tematu badawczego rozprawy doktorskiej uważam za celowe i uzasadnione. Doktorant wykazał się bardzo dobrą wiedzą w zakresie technik instrumentalnych stosowanych w pracy. **Uzyskane wyniki mają nie tylko ogromne znaczenie naukowe, ale również są cennym materiałem z punktu widzenia aplikacyjnego, szczególnie ze względu na stworzenie poradnika dotyczącego**

improwizowanych materiałów wybuchowych dla służb odpowiedzialnych za bezpieczeństwo publiczne. W moim przekonaniu uzasadnia to wnioskowanie o wyróżnienie niniejszej rozprawy doktorskiej.

Stwierdzam, iż przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgra inż. Tomasza Otłowskiego pt. „Improwizowane materiały wybuchowe HME. Opracowanie procedur oceny zagrożenia, zabezpieczenia próbek i unieszkodliwiania” przygotowana pod opieką promotora dr hab. Błażeja Gierczyka, prof. UAM spełnia wszystkie warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. W związku z powyższym wnoszę o przyjęcie recenzowanej rozprawy doktorskiej przez Radę Naukową Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

M. Franishe

dr hab. inż. Magdalena Frańska
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
e-mail: magdalena.franska@put.poznan.pl

Poznań, 08.01.2024 r.

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgra inż. Tomasza Otłowskiego pt. „Improwizowane materiały wybuchowe HME. Opracowanie procedur oceny zagrożenia, zabezpieczenia próbek i unieszkodliwiania”

Pan mgr inż. Tomasz Otłowski wykonał ogromną ilość eksperymentów chemicznych, laboratoryjnych i poligonowych. Przedstawił w sposób przejrzysty i wyczerpujący analizę dostępności informacji odnośnie metod otrzymywania improwizowanych materiałów wybuchowych, dokonał ich rzeczowej weryfikacji oraz nawiązał do działań instytucji odpowiedzialnych za bezpieczeństwo państwa w tym zakresie. Drugim aspektem przedstawionym w dysertacji była analiza improwizowanych materiałów wybuchowych otrzymywanych przy użyciu stężonego nadtlenu wodoru oraz wybranych produktów spożywczych. Kolejny, niezwykle interesujący aspekt badań dotyczył wykorzystania funkcjonalnych adsorbentów polimerowych w analizie materiałów wybuchowych w próbkach środowiskowych za pomocą techniki FAPA-MS.

W pracy zostały w sposób przejrzysty i wyczerpujący omówione najważniejsze zagadnienia dotyczące materiałów wybuchowych, np. klasyfikacja, właściwości chemiczne, sposoby pozyskiwania. Autor opisał także podstawy techniki laboratoryjnej, np. krystalizację, destylację, elektrolizę. Z praktycznego punktu widzenia na szczególną uwagę zasługuje rozdział „Czynności w miejscach wytwarzania improwizowanych materiałów wybuchowych.” W którym autor szczegółowo opisał np. problematykę zagrożeń w nielegalnych laboratoriach, problematykę właściwej organizacji działań, sposoby właściwego rozpoznania zagrożeń oraz substancji wybuchowych i prekursorów, a także sposoby neutralizacji improwizowanych materiałów wybuchowych.

Pan mgr inż. Tomasz Otłowski jest współautorem dwóch publikacji naukowych związanych z tematem rozprawy doktorskiej, w prestiżowych czasopismach mających powyżej 90% percentylu czasopism z listy bazy Scopus: Chemosphere – 97% (10.1016/j.chemosphere.2023.139807), Scientific Reports – 92% (10.1038/s41598-024-51335-w). Oba czasopisma są również wysoko punktowane na tzw. liście ministerialnej – 140 punktów oraz posiadają wysokie współczynniki wpływu (impact factors), chemosphere - 8,8, Scientific Reports – 4,6. W publikacji w Scientific Reports Pan mgr inż. Tomasz Otłowski jest pierwszym autorem, a w publikacji w Chemosphere jest drugim autorem. Pan mgr inż. Tomasz Otłowski jest również autorem opracowania w Przeglądzie Pożarniczym, ściśle związanego z zakresem doktoratu, które dotyczy tzw. rozpoznania B/C w ratownictwie chemicznym oraz ekologicznym (<https://www.ppoz.pl/czytelnia/ratownictwo-i-ochrona-ludnosci/Hazmat-i-CBRNE-cz.-6---Laczenie-kropek/idn:2778>, dostęp 8.01.2024).

W pierwszej publikacji opisano sposób usuwania materiałów wybuchowych (kwasu pikrynowego, heksogenu, pentrytu) przy pomocy porowatych adsorbentów polimerowych następnie przeprowadzono oznaczenie ilościowe za pomocą FAPA-MS. Kwas pikrynowy, heksogen i pentryt należą do trzech różnych grup materiałów wybuchowych (nitrozwiązki aromatyczne, nitroaminy, nitroestry) z tego względu ich wybór jako związków modelowych uważam za w pełni uzasadniony. W publikacji tej zbadano kinetykę adsorpcji, wpływ pH i temperatury. Najwyższą zdolność adsorpcji uzyskano dla kwasu pikrynowego. Należy podkreślić, że oznaczenia ilościowe zaadsorbowanych związków wybuchowych wykonano na odpowiednio zaprojektowanym w tym celu spektrometrze mas. Uzyskane limity detekcji okazały się około 20 razy niższe niż w przypadku bezpośredniej analizy roztworów badanych związków wybuchowych. W moim przekonaniu dużym sukcesem było oznaczenie ilościowe wybranych związków wybuchowych w próbce wody rzecznej. Badania te jednoznacznie wykazały możliwości aplikacyjne zastosowanych adsorbentów w połączeniu ze spektrometrią mas do szybkiego i dokładnego oznaczania ilościowego materiałów wybuchowych, co z całą pewnością można wykorzystać do wykrywania substancji wybuchowych pochodzących z nielegalnych wytwórni tych związków.

Druga publikacja dotyczy improwizowanych materiałów wybuchowych otrzymywanych poprzez działanie stężonego nadtlenu wodoru na wybrane produkty spożywcze (kawa, herbata, papryka, kurkuma). Opisane zostały sposoby ich identyfikacji za pomocą tzw. markerów molekularnych przy zastosowaniu sprzężenia chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. W przypadku działań praktycznych odpowiednich służb, w kontekście oceny dowodów lub określenia terminu zajścia przestępstwa, ogromne znaczenie może mieć opisany sposób oszacowania czasu kontaktu stężonego nadtlenu wodoru z produktami spożywczymi. Istotnym aspektem naukowym w tym artykule jest omówiona możliwość wykorzystania spektroskopii FT-IR do identyfikacji analizowanych improwizowanych materiałów wybuchowych.

Uważam, że opisane powyżej dokonania Pana mgr inż. Tomasza Otłowskiego w pełni uzasadniają wnioskowanie o wyróżnienie niniejszej dysertacji.

M. Franciszek