



## Centralne Laboratorium Kryminalistyczne Policji

instytut badawczy zarejestrowany w Krajowym Rejestrze Sądowym  
pod nr 0000372361, NIP: 701 026 95 46, REGON: 142707011  
00-583 Warszawa, Al. Ujazdowskie 7  
tel.: +48 22 60 157 97, fax: +48 22 60 155 57, e-mail: clk@policja.gov.pl



AB 596

Warszawa, dnia 30.09.2014

L-Z4-1437/14

dot.: E-che-108/14

w korespondencji proszę  
powołać się na powyższe numery

**Plk mgr Ireneusz Szelaż**  
**Wojskowy Prokurator**  
**Okręgowy w Warszawie**  
**ul. Nowowiejska 26b**  
**00-911 Warszawa**  
**woj. mazowieckie**

Panowie

ppih Kapuśniak  
ppih Sej

ZASTĘP  
WOJSKOWEGO PROKURATORA OKRĘGOWEGO  
30.09.2014

plk mgr Ryszard Filipowicz

WOJSKOWA PROKURATURA OKRĘGOWA	
Warszawie	
Nr _____	
Wpłynęło _____	
Zal. II	2014 09 30
Ark. II	_____

P. J. Filipowicz  
WOJSKOWY  
PROKURATOR OKRĘGOWY  
w Warszawie  
plk mgr Ireneusz Szelaż  
30.09.2014

Szanowny Panie Prokuratorze

W załączeniu przesyłam opinię nr E-che-108/14 z przeprowadzonych badań do sprawy nr Sygn. akt Po.SI – 54/10, koszty za przeprowadzone czynności, dokument proforma wystawiony na podstawie kosztów i karty pracy.

Dołączony dokument proforma za wydaną opinię wystawiono w oparciu o obowiązujące stawki kosztów rzeczowych niezbędnych do wykonania czynności realizowanych w Centralnym Laboratorium Kryminalistycznym Policji (Decyzja nr 70 Dyrektora CLKP z dnia 09.04.2014 r. w sprawie określenia cennika usług wykonywanych w Centralnym Laboratorium Kryminalistycznym Policji).

Jednocześnie pragnę podkreślić, że w załączonej opinii wykazano bezpodstawność zarzutów wysuniętych przez autorów tzw. „prywatnej opinii” w przedmiocie poprawności metodologicznej wykonanych analiz chromatograficznych i ich interpretacji oraz jasności i zupełności opinii CLKP nr E-che-90/12. Wspomniane zarzuty są wręcz krzywdzące, jako oparte na założeniu skrajnej niekompetencji i niedbalstwa biegłych wykonujących ocenianą opinię oraz hołdującej fałszywej zasadzie „co nie jest napisane, to nie jest zrobione”. Opierają się one na braku wiedzy dotyczącej nie tylko specyfiki badań kryminalistycznych, ale również praktycznych i literaturowych podstaw współcześnie stosowanych analitycznych technik instrumentalnych, a wypowiedziane kwestie mają głównie charakter autorytarny. W przypadku urządzenia GC/TEA autorzy „opinii prywatnej” kategorycznie wypowiadają się odnośnie

budowy, zasady działania oraz możliwości aparatury, której prawdopodobnie nigdy nie obsługiwali. Świadczy o tym oburzenie jakie wzbudziła w nich informacja o możliwości nie całkiem selektywnego działania detektora TEA i pozytywnej jego odpowiedzi na związki nie zawierające azotu, a wystarczyło tylko sięgnąć do podstawowej, przeszło 20 letniej literatury poruszającej problematykę wykrywania śladów materiałów wybuchowych techniką GC/TEA. Autorzy „prywatnej opinii” zeznają w protokołach przesłuchania świadków, że ich wiedza w tym zakresie ma charakter głównie teoretyczny, jednakże jak widać nawet w tym zakresie zawiera istotne luki, co doprowadziło do groteskowej sytuacji tzw. dyskusji z faktami. O ile brak wiedzy praktycznej można zrozumieć biorąc pod uwagę unikalność technik GC/TEA w Polsce (wg. informacji dystrybutora w 2013 r. w kraju funkcjonowały zaledwie dwa tego typu urządzenia) to zdumienie budzi brak teoretycznej znajomości procesów mogących zachodzić w detektorze TEA, pomimo że stosowne informacje znajdują się ogólnie dostępnej literaturze od ponad 40 lat. Ilustruje to chociażby wypowiedź Prof. dr hab. inż. ██████████ w protokole przesłuchania świadka z dnia 07.07.2014 r. na str. 10 dotycząca sposobu działania pirolizera będącego elementem detektora TEA - „*Wynika to ze sposobu działania detektora TEA. Urządzenie to na wstępie ma pirolizer, czyli piec, który w zależności od poszukiwanego związku podgrzewa próbkę. W zadanej temperaturze, 500-900 C, związki organiczne, w tym ftalany ulegają spalaniu do wody i węgla. Związki zawierające grupy nitrowe w czasie spalania przejdą dalej w postać tlenku azotu. Działanie to odbywa się w strumieniu helu.*”

Zacytowany powyżej opis działania pirolizera w detektorze TEA jest niezgodny z podstawową wiedzą chemiczną - można mieć jedynie nadzieję, że jest to tylko pomyłka lub niestaranne sformułowanie wypowiedzi. Należy wyjaśnić, że nie ma możliwości spalania cokolwiek w atmosferze helu, ponieważ nie jest on utleniaczem tylko gazem szlachetnym [wg. *Leksykonu PWN – spalanie to reakcja egzotermiczna, polegająca na gwałtownym łączeniu się substancji spalanej z utleniaczem (np. tlenem)*]. Również Prof. dr hab. inż. ██████████ w swoich kategorycznych wypowiedziach udzielonych w trakcie przesłuchania, dotyczących niemożliwości wygenerowania sygnału analitycznego w detektorze TEA, wykazuje swój brak wiedzy nie tylko w zakresie budowy zastosowanego detektora TEA, ale również reakcji chemiluminescencyjnych, procesów pirolizy oraz innych zagadnień takich jak np. znajomość podstawowych technik analitycznych, dotyczących nie tylko detektora TEA. W protokole przesłuchania świadka Prof. dr hab. inż. ██████████ z dnia 08.07.2014 r. na str. 5 znajduje się następująca sugestia - „*Chcę nadto wskazać, że w moim przekonaniu bardziej adekwatnym sposobem detekcji w spektrometrii mas byłoby użycie jej*



w trybie elektro spray, gdyż wtedy otrzymuje się informacje o masach cząsteczkowych analizowanych substancji, co dałoby dodatkową możliwość identyfikacji badanych substancji." Należy tu wyjaśnić, że w technice GC/MS nie wykorzystuje się trybu jonizacji „elektro spray”. Zastosowanie takiego trybu możliwe jest tylko dla analitu znajdującego się w momencie wejścia do detektora w fazie ciekłej, zatem jest to tryb stosowany w technice LC/MS, która nie była wykorzystana w badaniach próbek – w technice GC/MS analit trafia do detektora w postaci gazowej lub par.

Zdumiewająco, a wręcz groteskowo brzmią zarzuty autorów „opinii prywatnej” odnośnie stosowania rzekomo niestabilnych acetonitrylowych roztworów wzorców materiałów wybuchowych, biorąc pod uwagę fakt, że rozcieńczone roztwory acetonitrylowe są postacią pod jaką renomowani producenci wzorców analitycznych od wielu lat sprzedają tego typu produkty. Szkoda, że autorzy pisząc o „literaturze przedmiotu” informującej o niezwykle szybkiej kinetyce rozkładu rozcieńczonych acetonitrylowych roztworów materiałów wybuchowych (dekompozycja w przeciągu zaledwie kilku dni), nie przedstawili źródeł literaturowych dotyczących tego zjawiska.

Autorzy „opinii prywatnej” biorąc pod ocenę robocze wydruki analizy instrumentalnej, przekazane na prośbę WPO w Warszawie, nie zdawali sobie zapewne sprawy ze sposobu pracy analityków obsługujących współczesny skomputeryzowany sprzęt instrumentalny, gdyż jak inaczej można tłumaczyć interpretowanie elektronicznie powiększonego fragmentu chromatogramu jako efektu „przeładowania” urządzenia. Autorzy przedstawili siebie w protokołach przesłuchania świadków jako recenzentów licznych prac naukowych, zatem zapewne odrzuciliby również zacytowaną publikację, z której pochodzi Ryc. 4, jako zawierającą „przeładowane” chromatogramy.

Z poważaniem

Dyrektor  
Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego  
Policji

insp. dr Waldemar KRAWCZYK

Wyk. w 2 egz.

Egz. nr 1 – adresat

Egz. nr 2 – aa

Oprac./Wyk.: dr inż. Wojciech Pawłowski [REDACTED]



## Centralne Laboratorium Kryminalistyczne Policji

instytut badawczy zarejestrowany w Krajowym Rejestrze Sądowym  
pod nr 0000372361, NIP: 701 026 95 46, REGON: 142707011  
00-583 Warszawa, Al. Ujazdowskie 7  
tel.: +48 22 60 157 97, fax: +48 22 60 155 57, e-mail: clk@policja.gov.pl



Warszawa, dnia 29.09.2014 r.

L-Z4-1437/14

### **OPINIA nr E-che-108/14 z przeprowadzonych badań chemicznych**

**wykonanych w:** Centralnym Laboratorium Kryminalistycznym Policji

**zleconych przez:** Wojskową Prokuraturę Okręgową w Warszawie

**zgodnie z:** postanowieniem o zasięgnięciu opinii uzupełniającej z dnia: 24.07.2014 r.

**do sprawy:** Po.Ś1 – 54/10

**dotyczącej:** zaistniałego w dniu 10 kwietnia 2010 r. około godz. 9.00 czasu polskiego w pobliżu lotniska wojskowego w Smoleńsku na terenie Federacji Rosyjskiej nieumyślnego spowodowania katastrofy w ruchu powietrznym, w wyniku której śmierć ponieśli wszyscy pasażerowie samolotu Tu-154M o numerze bocznym 101 Sił Powietrznych RP, w tym Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej Lech Kaczyński oraz członkowie załogi wskazanego statku powietrznego, tj. czyny z art. 173 § 2 i 4 kk.

**opiniujący:**

dr inż. Wojciech Pawłowski - biegły ze specjalności: Badania chemiczne oraz Badania materiałów i urządzeń wybuchowych,

mgr inż. Łukasz Matyjasek - biegły ze specjalności: Badania chemiczne oraz Badania materiałów i urządzeń wybuchowych,

**czas przeprowadzonych czynności:**

201 roboczogodzin

**CEL OPINII:**

- 1) czy w ramach opracowania opinii nr E-che 90/12 opiniujący przyjęli regułę interpretacji wyników przeprowadzonych badań, polegających na równoprawnym traktowaniu wiarygodności wyników uzyskanych wszystkimi czterema metodami badawczymi oraz czy przyjęli regułę, iż dla



stwierdzenia obecności w badanej próbce śladów materiałów wybuchowych koniecznym było uzyskanie pozytywnego wyniku we wszystkich czterech zastosowanych metodach?

- 2) w jakich warunkach przechowywany był, przed i w trakcie badań instrumentalnych, materiał dowodowy oraz materiał wzorcowy?
- 3) w jakich warunkach konieczne było przechowywanie tych materiałów, aby zachować stabilność poszukiwanych związków oraz wzorcowych związków wchodzących w skład materiałów wybuchowych?
- 4) czy niektóre chromatogramy z badania próbek wzorcowych wskazują na dekompozycję materiałów wchodzących w skład wzorca, a jeżeli tak, to z jakiego powodu?
- 5) dlaczego w toku badań wykonano badania próbek wzorcowych w nieregularnych odstępach czasu oraz rzadziej niż raz dziennie?
- 6) z jaką częstotliwością należało wykonać badania próbek wzorcowych, aby w sposób wiarygodny kontrolować pracę urządzenia?
- 7) czy dla zachowania wiarygodności tego rodzaju badań identyfikacyjnych, konieczne jest prowadzenie badań materiałów wzorcowych co najmniej raz na dobę oraz przy każdej zmianie warunków prowadzonych badań?
- 8) odwołując się do treści opinii uzupełniającej II z dnia 28 marca 2014 r. oraz zapisów odrębnych na przekazanych wydrukach chromatogramów - jaka była metoda interpretacyjna wyników badań metodą GC/TEA w zakresie identyfikacji sygnałów o czasie retencji zbliżonym lub tożsamym z RDX, jako pochodzących od innej substancji (ftalanu diizobutyłu, ftalanu di-n-butyłu, CH, estrów kwasów tłuszczowych, estrów kwasu fosforowego, terpenów, krezoli i innych) – w sytuacji, gdy sposób działania urządzenia GC/TEA pozwala na rejestrację sygnałów pochodzących wyłącznie od związków zawierających w swoim składzie azot?

- 9) z jakiego powodu w badaniach GC/TEA, zarejestrowano sygnały pochodzące od wskazanych wyżej związków, nie zawierających w swoim składzie cząsteczkowym azotu?
- 10) jeżeli interpretacja wyników badań w zakresie opisanym w pkt. 8 nastąpiła w oparciu o analizę widm masowych, to jaka była metoda identyfikacji substancji w oparciu o widma masowe, a jeżeli identyfikacja nastąpiła w oparciu o mechanizm automatyczny, to jaki był to mechanizm?
- 11) w odniesieniu do próbek, w toku badań których wystąpiło pokrycie się sygnału wzorca RDX z sygnałem próbki badanej w metodach GC/TEA i GC/ECD - w jaki sposób każdorazowo ustalono, iż sygnał z próbki dowodowej nie pochodzi od RDX?
- 12) czy możliwa jest koincydencja sygnałów RDX i innych substancji (np. ftalanu) w dwóch różnych metodach instrumentalnych oraz przy zmianie warunków badań?
- 13) z jakich powodów na wydrukach chromatogramów odnotowane są tożsame czasy badań różnych próbek na tych samych urządzeniach, czy zapisy te świadczą o jednoczesnym prowadzeniu badania dwóch różnych próbek na tym samym urządzeniu?
- 14) jakie w toku prowadzonych badań przyjęto zasady co do kondycjonowania poszczególnych urządzeń?
- 15) jaki wpływ na wiarygodność wyników przeprowadzonych badań instrumentalnych oraz możliwości ich interpretacji może mieć naruszenie zasad kondycjonowania urządzeń?
- 16) czy przerwy pomiędzy kolejnymi badaniami próbek dowodowych oraz wzorcowych były wystarczające dla zregenerowania sprawności urządzeń, jeśli tak, to dlaczego zarejestrowano przerwy różnej długości?
- 17) czy instrukcje eksploatacji urządzeń wykorzystywanych w badaniach określają minimalny czas i sposób ich kondycjonowania pomiędzy kolejnymi badaniami, a jeżeli tak, to jakie są to czasy i sposoby?



- 18) czy występowanie zjawisk „przeładowania” i przekroczenia zakresów pomiarowych detektorów wobec części próbek (wskazanych w załącznikach do „opinii prywatnej”) miało wpływ na możliwość interpretacji wyników badań; jeżeli tak, to jaki, a jeżeli nie miało to wpływu, to z jakich powodów?
- 19) ustosunkowania się do stwierdzenia o braku możliwości interpretacji wyników badań próbek wymienionych w załącznikach do „opinii prywatnej” - z uwagi na nieczytelność chromatogramów, przekroczenie zakresu pomiarowego detektora, nieobjęcie wydrukiem całości chromatogramu, występujący efekt „przeładowania”, nieczytelność lub brak rejestracji sygnałów wzorców - w świetle przedmiotu opiniowania zleconego CLKP?
- 20) w sytuacji, jeżeli wystąpiły symptomy, o których mowa powyżej, tj. nieczytelność chromatogramów, przekroczenie zakresu pomiarowego detektora, nieobjęcie wydrukiem całości chromatogramu, występujący efekt „przeładowania”, nieczytelność lub brak rejestracji sygnałów wzorców - w wyniku jakich czynników one wystąpiły?
- 21) czy związki wchodzące w skład materiałów wybuchowych w rozcieńczonych roztworach w acetonitrylu w ciągu kilku dni ulegają dekompozycji do różnorodnych, nie w pełni zidentyfikowanych produktów, jeżeli tak, to czy okoliczność tę wzięto pod uwagę w toku planowania badań, przygotowania do nich oraz w toku ich prowadzenia, w tym co do sposobu przechowywania próbek dowodowych zabezpieczonych bądź przygotowanych tą metodą?
- 22) jakie znaczenie dla wyników przeprowadzonych badań oraz sformowania wniosków opinii E-che 90/12 miało niepodanie charakterystyki analitycznej waty, jej pochodzenia i sposobu przygotowania oraz niepodanie użytej metody pobrania wymazu?
- 23) czy opiniujący podtrzymują wniosek, iż sygnały o czasie retencji 8,4 min. w badaniach metodą GC/TEA oraz 10,2 min. w badaniach GC/ECD pochodzą od tej samej substancji, niebędącej związkiem wchodzącym w skład materiałów wybuchowych, która dała sygnał o czasie retencji 9,5 min. na chromatogramie GC/MS?
- a) w jaki sposób stwierdzenie to zweryfikowano?
- b) czy istnieje możliwość jednoznacznej weryfikacji tego stwierdzenia, jeżeli tak, to jaka?

- 24) czy w toku prowadzonych badań, w celu weryfikacji trafności wniosku opisanego w pkt. 23 badano wzorzec ftalanu, jeżeli tak, to z jakim wynikiem, a jeżeli nie, to czy takie badanie byłoby przydatne?
- 25) czy w toku badań, w poszczególnych metodach i w ramach każdej z nich, używano tożsamyh wzorców i ich zestawów, a jeżeli nie, to dlaczego i jaki to mogło mieć wpływ na możliwość dokonania prawidłowej i pełnej interpretacji wyników badań próbek dowodowych?
- 26) czy w toku badań instrumentalnych „zmieniano w urządzeniach długość kolumny”, jeżeli tak to czy każdorazowo po dokonaniu takiej zmiany przeprowadzano badania używanych zestawów wzorców, jeżeli nie, to czy zaniechanie takie jest dopuszczalne z punktu widzenia prawidłowości badań i czy mogło mieć negatywny wpływ na możliwość prawidłowej i pełnej interpretacji wyników badań próbek dowodowych?
- 27) dlaczego analiza materiału dowodowego w ramach metody HPLC/DAD prowadzona była przy długości fal 239, 200, i 225 nm; w oparciu o co dokonano wyboru tych długości fal i dlaczego nie analizowano wyników dla długości fal 214, 235 i 254 nm?
- 28) dlaczego w ramach przekazanych wyników badań tą metodą nie przekazano chromatogramów wzorców?

#### **DO BADAŃ PRZEKAZANO:**

##### **Material dowodowy:**

##### ***Kopie dokumentacji procesowej w postaci:***

- dokumentu pt. „Opinia w przedmiocie poprawności metodologicznej wykonanych analiz chromatograficznych i ich interpretacji oraz jasności i zupełności opinii Centralnego Laboratorium kryminalistycznego Policji w Warszawie nr E-che 90/12 wydanej na zlecenie Wojskowej Prokuratury Okręgowej w Warszawie sygn. akt: Po.Śl. 54/10 dotyczącej zaistniałej w dniu 10 kwietnia 2010 r. katastrofy samolotu Tu-154M numer boczny 101 Sił Powietrznych RP, w wyniku której śmierć ponieśli wszyscy pasażerowie, w tym Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej Lech Kaczyński oraz członkowie załogi wskazanego statku powietrznego, to jest o popełnienie czynów



określonych w art. 173 § 2 i 4" wraz z załącznikami: A - opis próbek, B - zestawienie wyników badań chromatograficznych, C - opis chromatogramów GC/MS, D - opis chromatogramów GC/TEA, E - opis chromatogramów GC/ECD i F- opis chromatogramów HPLC/DAD,

- protokołu przesłuchania świadka prof. dr hab. ██████████ z dnia 7 lipca 2014 r. - wraz z załącznikami,

- protokołu przesłuchania świadka prof. dr hab. ██████████ z dnia 8 lipca 2014 r. - wraz z załącznikami.

## WNIOSKI:

**ad 1)** Sposób interpretacji wyników badań materiału dowodowego został przedstawiony w opinii E-che-90/12 i jej uzupełnieniach na str. 69 oraz str. 12 pkt. 8c i 8d.

W odróżnieniu od analizy stosowanej w badaniach przy syntezie lub oczyszczaniu związków chemicznych specyfika analizy śladowej powoduje, że żadna pojedyncza metoda analityczna taka jak chromatografia, spektrometria mas, spektrometria UV, spektrometria IMS i inne, nie może być uznana za wystarczającą tzn. dostatecznie wiarygodną dla kategoriycznej identyfikacji badanego związku chemicznego. Ponadto możliwości identyfikacyjne poszczególnych metod zależą od rodzaju analizowanego związku chemicznego, zatem nie można danej metodzie przypisać bezwzględnej mocy identyfikacyjnej. Ogólnie rzecz ujmując im większą liczbą metod zostanie potwierdzone pozytywne wskazanie tym mniejsze prawdopodobieństwo popełnienia błędu. Należy jeszcze podkreślić, że w badaniach kryminalistycznych, ze względu na odpowiedzialność karną biegłego i możliwość wyrządzenia krzywdy na etapie procesu karnego osobie, wobec której toczy się postępowanie, wynik badań materiału dowodowego musi być pewny. Z tego też względu negatywny wynik analizy uzyskany chociaż jedną metodą analityczną, w granicach jej wykrywalności, należy uznać za kategoriycznie wykluczający obecność danej substancji w badanej próbce materiału dowodowego. Dla przykładu można podać analogię, w której przy badaniu identyfikacyjnym osoby uznamy zgodność w zakresie wzrostu i wagi ciała, koloru skóry, włosów i oczu oraz daty i miejsca urodzenia za wystarczającą do identyfikacji na poziomie pewności i stwierdzimy, że przy tak dużej liczbie zgodności pojedyncza niezgodność dotycząca płci osoby może być zignorowana. Powyższy przykład pokazuje, że w zakresie wskazań negatywnych wszystkie metody analityczne nadające się do identyfikacji danego związku chemicznego z uwzględnieniem ich czułości należy traktować, jako równoprawne.

Zawarte w "opiniu prywatnej" i protokołach zeznań świadków stwierdzenia, że zastosowane metody istotnie różnią się czułością nie mają podstaw, uwzględniając zestawione poniżej i podane w opinii E-che-90/12 granice wykrywalności:

GC/TEA -	granica wykrywalności (nitrozwiązki):	$10^{-10}$ - $10^{-11}$ g.
GC/ECD -	granica wykrywalności (nitrozwiązki):	$10^{-9}$ - $10^{-11}$ g.
GC/MS -	granica wykrywalności:	$10^{-8}$ - $10^{-10}$ g.
HPLC/DAD -	granice wykrywalności:	$10^{-6}$ - $10^{-9}$ g.

Wbrew przekonaniu autorów „opiniu prywatnej” że technika HPLC/DAD charakteryzuje się niską czułością w porównaniu z technikami GC względem takich materiałów jak oktogen i pentryt, jest dokładnie odwrotnie. Wynika to z niskiej prężności par i zjawiska rozkładu termicznego tych związków chemicznych w warunkach analizy techniką GC, co powoduje, że tylko niewielka ich część trafia do detektora. Problem taki nie towarzyszy technice HPLC, co rekompensuje mniejszą czułość detektora DAD.

ad 2), 3), 21) Po przekazaniu materiału dowodowego do CLKP był on przechowywany w zamkniętym pomieszczeniu w warunkach chroniących przed dostępem światła i w temperaturze pokojowej tzn. ok. 20°C. Część materiału dowodowego (próbki biologiczne) przechowywano w stanie zamrożonym.

Stabilność ewentualnych śladów materiałów wybuchowych w materiale dowodowym zależy nie tylko od fizycznych warunków przechowywania, ale też od właściwości podłoża, a co za tym idzie innych składników matrycy. Ślady materiałów wybuchowych mogą w takim otoczeniu ulegać różnym reakcjom takim jak redukcja, hydroliza, rozkład katalityczny i biologiczny itp. Warunki, w których był przechowywany materiał dowodowy nie wykluczyłyby wyżej wymienionych procesów, lecz znacznie ograniczyłyby ich stopień nasilenia w porównaniu z dwuletnim okresem poprzedzającym moment pobrania próbek do badań, kiedy to elementy samolotu narażone były dodatkowo na bezpośrednie działanie czynników atmosferycznych.

Zastosowany sposób pobrania i zabezpieczenia śladów był zgodny z zasadami obowiązującymi w badaniach kryminalistycznych w kraju i zagranicą.

Należy stanowczo odrzucić sugestie zawarte w protokołach przesłuchań świadków, że lepszym sposobem zabezpieczania śladów byłoby zastosowanie operacji suszenia wymazów gdyż taka czynność w przypadku śladowych ilości badanych związków chemicznych powodowałaby ich



istotną utratę w skutek parowania lub sublimacji. Obawy co do stabilności roztworów acetonitrylowych są bezpodstawne, co przedstawiono na Ryc. 1.

Materiał wzorcowy (referencyjny) w postaci certyfikowanych wzorców materiałów wybuchowych firmy Dr. Ehrenstorfer GmbH wspomniany w opinii E-che-90/12 na str. 70, przechowywany był zgodnie z warunkami zawartymi w certyfikacie (Ryc. 1), to jest w temperaturze 20°C w zaciemnionym miejscu. Zgodnie z treścią certyfikatu warunki te zapewniają stabilność materiału wzorcowego.

## Gravimetric Certificate

**Dr. Ehrenstorfer**

**Product Identification**

14204000 Hexogen  
 Formula C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>  
 Mol. Weight 222.12  
 CAS No. 121-82-4

Reference Materials for  
Residue Analysis

Expiry Date 21.11.2015  
 Lot Number 21121AL  
Store at 20°C in the dark.

Please note: The expiry date is valid under recommended storage conditions only.

Gravimetric Data			
Product Name	Conc. (mg/l)	Purity %	Weight (mg)
Hexogen	10.000	99.0	1.055
Solvent Information			
Solvent	Lot No.	Exact Quantity (ml)	
Acetonitrile	21027	100.00	
Traceability Data			
14204000 00812	neat product		
14204000 21121AL	10.000 mg/l		
Analytical Data			
Detection: LC/MSD	Method Details:		
Column: ReproSil 100 C18 5µ 250x3	Acetonitrile:H <sub>2</sub> O 1:1		
Inj. Vol.: 10.00 µl			
Flow: 0.5 ml/min			
Ret. Time: 4.66 min.			
Identity check UV, MS, RT			
Comment	other name RDX		
The uncertainty/tolerance of this standard is +/- 4.0 %, calculated in accordance with the EURACHEM/CITAC Guide - Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement - Second Edition. The uncertainty given is the expanded combined uncertainty and represents an estimated standard deviation equal to the positive square root of the total variance of the uncertainty of components. The expanded uncertainty is U which is U <sub>c</sub> (k), where k is the coverage factor at the 95% confidence level (k=2). The expanded uncertainty is based on the combination of uncertainties associated with each individual operation involved in the preparation of this product.			

Certified on 05.06.2013  
 by P. Feuerriegel

Authorized copy  
from the original  
11.06.2015  
 Sign:

The Laboratory Labor Dr. Ehrenstorfer-Schäfers is accredited by DAkkS as indicated by the Accreditation Number D-RM-14174-01 has shown competence based on ISO Guide 34:2009 with relevant parts of DIN EN ISO/IEC 17025:2005 for production of certified reference materials in form of organic pure substances and in form of single and multi-component solutions organic pure substances.

Labor Dr. Ehrenstorfer-Schäfers · Bgm.-Schloesser-Str. 6 A · 86199 Augsburg · Germany  
 Phone +49 821 906080 · Fax +49 821 9060888 · info@analytical-standards.com  
 The warranty for this product is limited to the purchasing price of this product.

Ryc. 1 – Przykładowy certyfikat wzorca roztworu heksogenu w acetonitrylu.

Acetonitrylowe roztwory materiałów wybuchowych będących przedmiotem analizy w ramach wykonanej opinii E-che-90/12 charakteryzują się wysoką trwałością zarówno przy dużych stężeniach jak i stężeniach śladowych i nie jest prawdą, że ulegają one zauważalnemu rozkładowi w ciągu zaledwie kilku dni. Producenci certyfikowanych wzorców materiałów wybuchowych standardowo wykorzystują acetonitryl jako rozpuszczalnik, dając na nie nawet dwuletnie okresy gwarancji (przedstawiony na Ryc. 1 certyfikat wzorca heksogenu).

**ad 4)** Biegli CLKP nie stwierdzili dekompozycji związków chemicznych zawartych we wzorcach materiałów wybuchowych. Brak sygnałów od pojedynczych składników złożonych mieszanin wzorcowych np. mix-3 na wydrukach z poszczególnych analiz może wynikać z nieosiągnięcia dolnej granicy wykrywalności danej metody (np. brak widoczności pentrytu spowodowany koniecznością rozcieńczenia wzorca dla uniknięcia przeładowania sygnałów od pozostałych jego składników) lub z nieadekwatności metody dla danego związku np. oktogenu w badaniach GC.

**ad 5), 6), 7), 26)** W opinii E-che-90/12 i jej uzupełnieniach nie było informacji dotyczącej liczby i częstości wykonywanych analiz roztworów wzorcowych materiałów wybuchowych, bo analizy takie są elementem bieżącej weryfikacji sprawności aparatury, do których należy między innymi analiza próbek rozpuszczalników, monitorowanie parametrów sprzętowych, czy też wykonywanie automatycznej kalibracji urządzenia (w przypadku techniki GC/MS). Nie ma potrzeby szczegółowego opisywania tych czynności, gdyż są to oczywiste elementy dobrej praktyki laboratoryjnej i jako takie były wykonywane przez biegłych CLKP w trakcie badań.

Wykonywanie analiz próbek wzorcowych „w regularnych odstępach czasu” nie ma uzasadnienia merytorycznego. Analizy takie prowadzi się po każdorazowej modyfikacji warunków aparaturowych np. wymiana lub skrócenie kolumny chromatograficznej, czyszczenie dozownika oraz przed rozpoczęciem sekwencji analitycznej i po każdym zaburzeniu pracy urządzenia. W trakcie badań przeprowadzano czynność skracania lub wymiany kolumn chromatograficznych z zachowaniem wyżej wymienionych zasad.

**ad 8), 9)** Nie jest prawdą, że sposób działania detektora TEA wyklucza możliwość rejestracji sygnałów analitycznych pochodzących od związków chemicznych nie zawierających azotu. Uproszczone, popularne opisy sposobu działania detektora TEA mogą sugerować, że detektor ten reaguje wyłącznie na związki tworzące tlenki azotu w wyniku pirolizy. Praktyka analityczna poparta



szczegółową analizą procesu detekcji wskazuje jednak, że detektor ten nie jest aż tak idealnie selektywny i może generować sygnały dla związków organicznych nie zawierających atomu azotu (takich jak węglowodory, estry czy alkohole itp.) przy dużych ich stężeniach.

Działanie detektora TEA opiera się na rejestracji promieniowania emitowanego w chemiluminescencyjnej reakcji pomiędzy ozonem ( $O_3$ ) a tlenkiem azotu ( $NO$ ). Tlenek azotu jest jednym z produktów pirolitycznego rozpadu związków zawierających grupy azotanowe ( $-ONO_2$ ), nitrowe ( $-NO_2$ ) lub nitrozowe ( $-NO$ ). Tego typu grupy eksplozoforowe występują w większości materiałów wybuchowych. Jest rzeczą powszechnie znaną, że reakcjom chemiluminescencyjnym z ozonem może ulegać poza tlenkiem azotu wiele innych związków chemicznych, np. węglowodory nienasycone, tlenek węgla itp. Chcąc ograniczyć zakłócenia ze strony tych reakcji konstrukcja detektora powinna być taka, aby sygnał był generowany tylko przez promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali odpowiadającej emisji reakcji ozonu z tlenkiem azotu (II). Dąży się do tego celu poprzez zastosowanie filtra optycznego górnoprzepustowego oraz fotopowielacza o odpowiedniej charakterystyce, co daje możliwości rejestracji fali elektromagnetycznej w zakresie od ok. 600 nm do 800 nm (Ryc. 2).

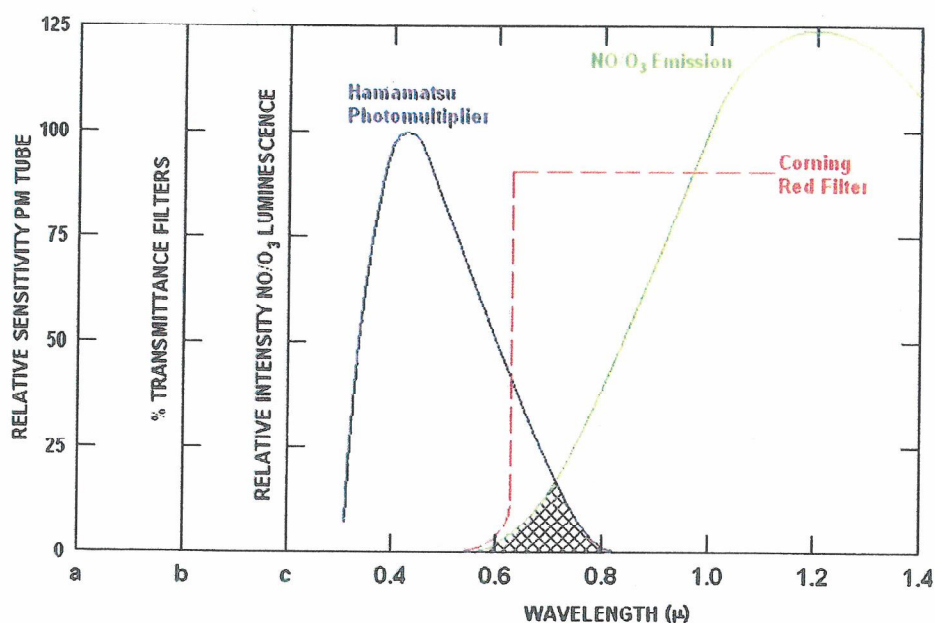
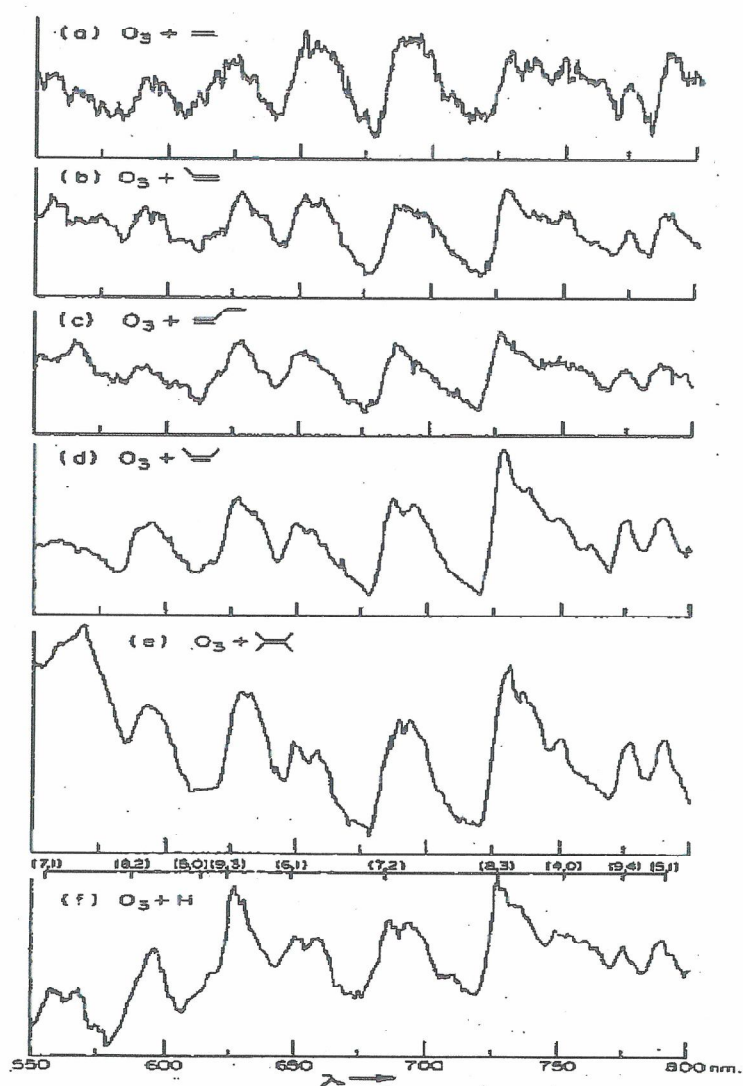


Figure 4.5 TEA Photomultiplier Tube and Cut-Off Lens Characteristics

*Ryc. 2 – Charakterystyka elementów detektora TEA na podstawie instrukcji obsługi - 820 TEA, 700064 V3.3, Ellutia: charakterystyka fotopowielacza (kolor niebieski) z nałożoną charakterystyką filtra optycznego (kolor czerwony) i lewym ramieniem widma emisyjnego wzbudzonego tlenku azotu (IV) (kolor zielony).*

Rozwiązanie to niestety sprawdza się tylko wtedy, gdy stężenie towarzyszących tlenkowi azotu (II) związków chemicznych, powstałych w procesach termicznych w pirolizerze, nie jest zbyt wysokie. Reakcje chemiluminescencji z ozonem dają widma emisyjne zawierające liczne szerokie pasma i przy dużych ich stężeniach mogą one oddziaływać w obszarze w zakresie od 600 nm do 800 nm dając fałszywie pozytywny sygnał detektora na obecność tlenku azotu (II). Związkami chemicznymi wykazującymi szczególną zdolność generowania zakłóceń pracy detektora TEA są węglowodory nienasycone. Przykładowe widma emisyjne węglowodorów nienasyconych przedstawiono poniżej na Ryc. 3 (wg. B.J. Finlayson, J.N. Pitts – „Production of vibrationally excited OH in chemiluminescent ozone-olefin reactions”, *Chemical Physics Letters*, 1972).



Ryc. 3 – Widma emisyjne reakcji ozonu z etylenem, propylenem, 1-butylenem, 2-butylenem, 2,3-dimetylo-2-butylenem w zakresie od 550 nm do 800 nm.



Wspomniane problemy z selektywnością detektora TEA są dobrze znane konstruktorom chemiluminescencyjnych detektorów tlenku azotu (*NO<sub>x</sub> analyser interference in chemically complex mixtures, Initial Report of Transnational Access Project*). Jest rzeczą powszechnie wiadomą, iż węglowodory nienasycone należą do produktów pirolitycznego rozkładu wielu związków organicznych, między innymi ftalanów (*Advanced Gas Chromatography - Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications, str. 350*). Tym samym w trakcie analizy próbek techniką GC/TEA wysokie stężenie związków organicznych nie zawierających atomu azotu może powodować, poprzez etap powstawania węglowodorów nienasyconych, fałszywie pozytywną odpowiedź detektora. Bez względu na to, czy konkretnie ten, czy też inny mechanizm odpowiada za fałszywie pozytywne wskazania detektora TEA, są one faktem powszechnie znany. Poniżej na Ryc. 4 przedstawiono opublikowane już 20 lat temu wyniki badań techniką GC/TEA czystego wzorca pentrytu (PETN) i próbki środowiskowej zawierającej pentryt w różnych warunkach analizy (wg. P. Kolla, „*Gas chromatography, liquid chromatography and ion chromatography adapted to the trace analysis of explosives*”, *Journal of Chromatography A, Volume 674, issue 1-2, 1994*).

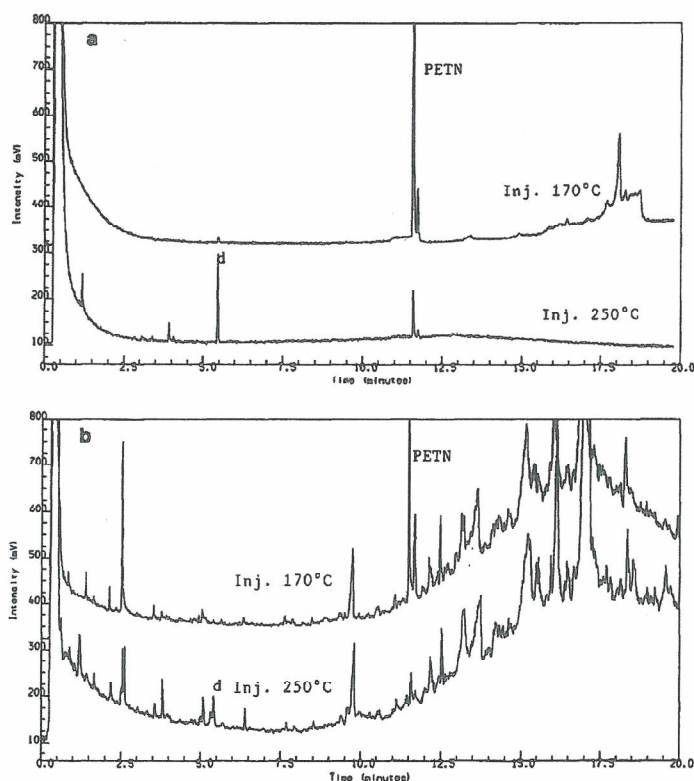
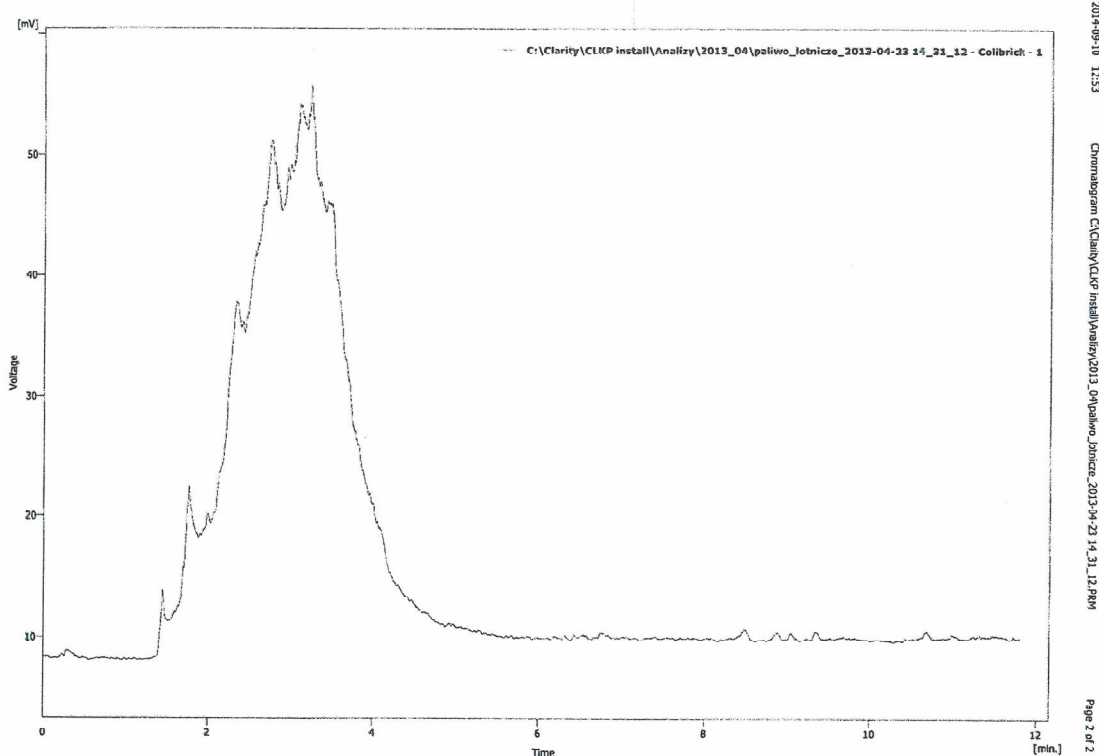


Fig. 3. (a) GC-TEA of pure PETN at injection temperatures of 170 and 250°C. d = Decomposition product of PETN. (b) GC-TEA of a real sample containing PETN traces at injection temperatures of 170 and 250°C.

**Ryc. 4** – Chromatogramy otrzymane techniką GC/TEA dla wzorca PETN i próbki środowiskowej zawierającej PETN z widocznymi licznymi, niezidentyfikowanymi pasmami chromatograficznymi

Przed przystąpieniem do badań wykonano szereg prób mających na celu zbadanie selektywności detektora TEA będącego na wyposażeniu CLKP. Poniżej na Ryc. 5 przedstawiono przykładowy chromatogram wykonany podczas badania paliwa lotniczego, na którym widać charakterystyczny układ niecałkowicie rozdzielonych sygnałów analitycznych poszczególnych węglowodorów, zaś na Ryc. 7 wynik analizy mieszaniny izomerów ftalanów dibutyli.



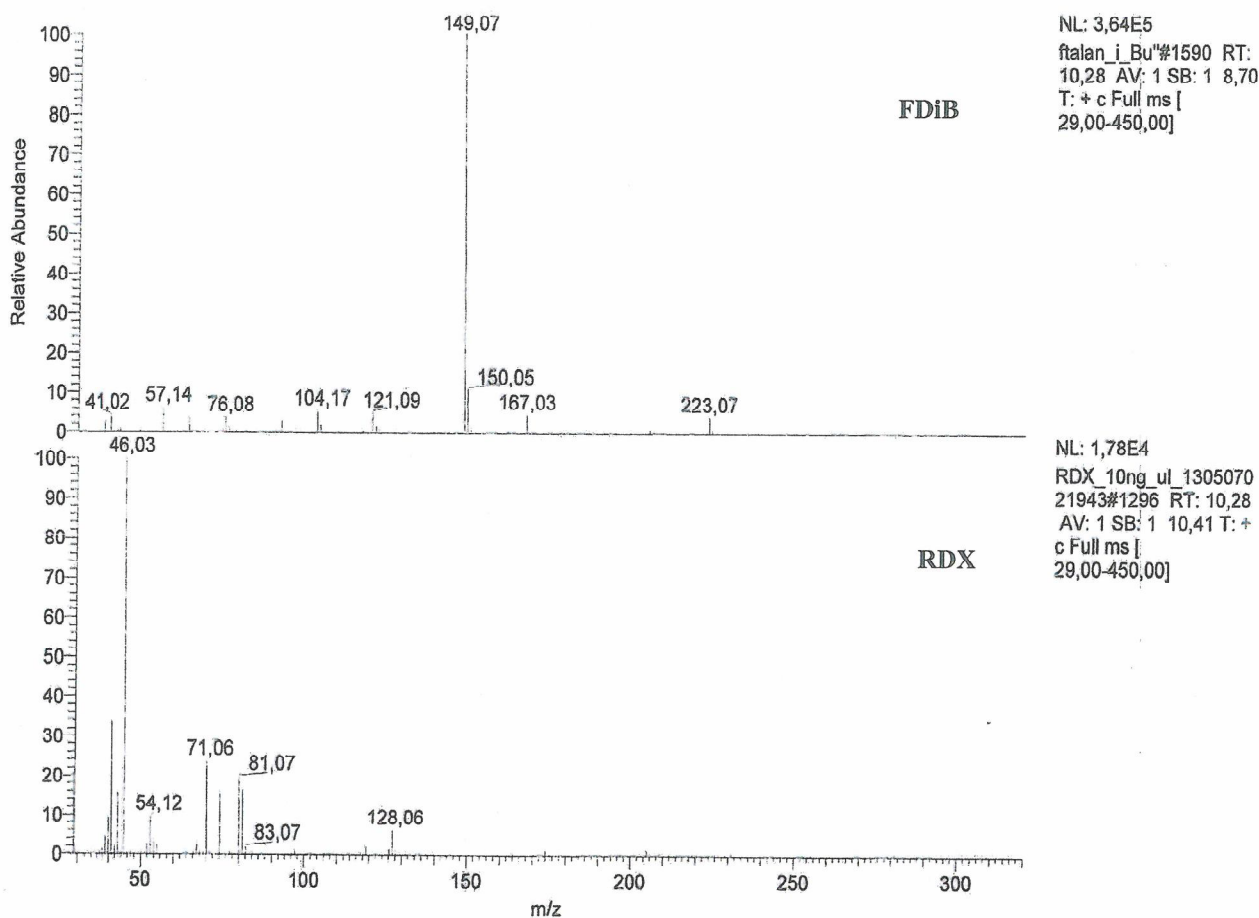
Ryc. 5 – chromatogram paliwa lotniczego wykonany techniką GC/TEA na wyposażeniu CLKP

**ad 10)** Interpretacja wyników została oparta o analizę widm masowych obecnych w wewnętrznej bibliotece oprogramowania spektrometru masowego, a w przypadku substancji, dla których dysponowano fizycznym wzorcem, takich jak między innymi ftalan diizobutyli również w oparciu o czas retencji i widmo masowe zarejestrowane dla wzorca. Przy przeszukiwaniu bibliotecznej bazy widm wykorzystano automatyczny program znajdujący się w pakiecie oprogramowania urządzenia, jednakże propozycje widm przedstawiane przez program były zawsze weryfikowane przez biegłego z uwzględnieniem wiedzy na temat mechanizmów fragmentacji związków chemicznych. Należy podkreślić, że pomimo możliwej zbieżności czasów retencji w technice GC widma masowe materiałów wybuchowych oraz takich substancji jak np. ftalany są zupełnie odmienne i niemożliwe do pomylenia, co zilustrowano na przykładzie heksogenu i ftalanu diizobutyli (Ryc. 6).



C:\Xcalibur\data\112013\ftalan\_i\_Bu"

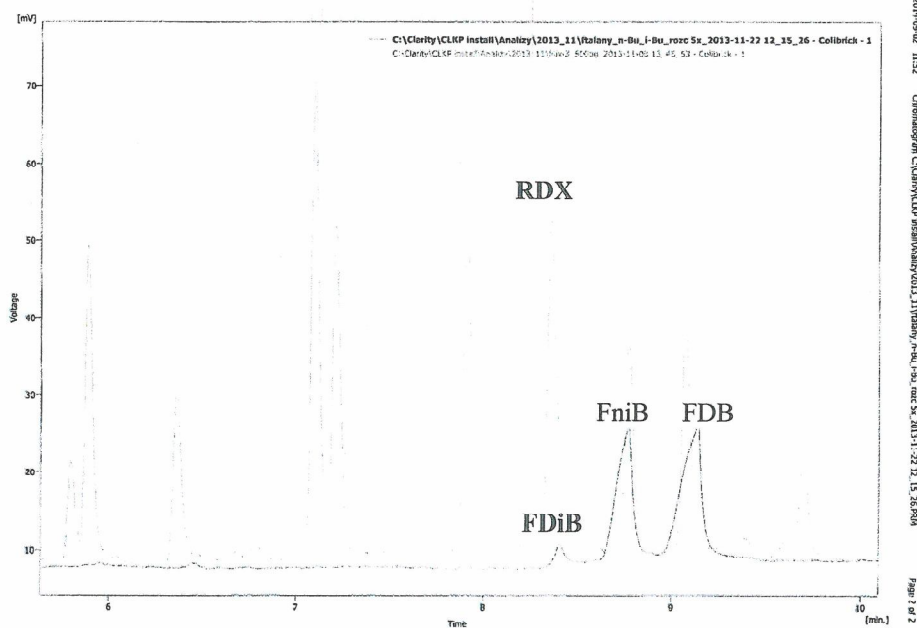
2013-11-21 14:11:33



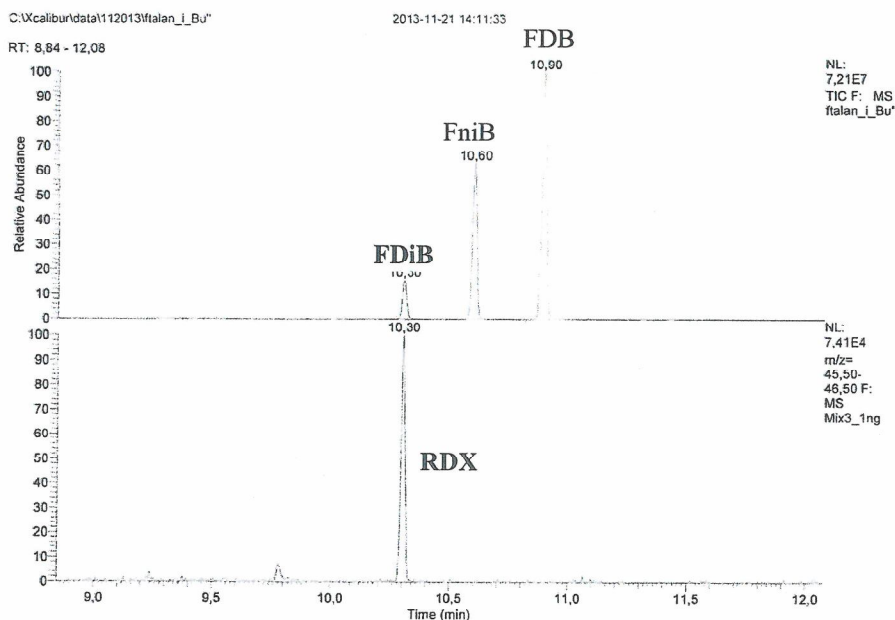
Ryc. 6 – Zestawienie widm masowych ftalanu diizobutyłu (FDiB) i heksogenu (RDX)

**ad 12)** Koincydencja sygnałów uzyskiwanych w analizie dwóch różnych substancji jest częstym zjawiskiem w chromatografii gazowej.

W trakcie przeprowadzanych analiz próbek odniesienia (wzorców) stwierdzono, że nie ma możliwości rozdzielenia pasm chromatograficznych heksogenu (RDX) i ftalanu diizobutyłu (FDiB) poprzez zmianę warunków badań, to jest programu temperaturowego pieca i przepływu gazu nośnego. Ilustrują to chociażby chromatogramy z analiz GC/MS i GC/TEA przedstawione na Ryc. 7 i 8, na których widoczna jest koincydencja pasm RDX i FDiB pomimo, iż techniki te charakteryzują się odmiennymi warunkami pracy w zakresie przepływu gazu nośnego (GC/MS stała prędkość liniowa GC/TEA stałe ciśnienie) i nieco odmiennym programem temperaturowym.



Ryc. 7 – Nałożenie dwóch fragmentów chromatogramów GC/TEA z analiz mieszaniny wzorców izomerów ftalanu dibutyłu [ftalanu diizobutyłu (FDiB), ftalanu butyloizobutyłowego (FniB), ftalanu dibutyłu (FDB)] i mieszaniny materiałów wybuchowych w zestawie mix-3 z oznaczonym sygnałem RDX



Ryc. 8 – Zestawienie dwóch fragmentów chromatogramów GC/MS z analiz mieszaniny wzorców izomerów ftalanu dibutyłu [ftalanu diizobutyłu (FDiB), ftalanu butyloizobutyłowego (FniB), ftalanu dibutyłu (FDB)] i mieszaniny materiałów wybuchowych w zestawie mix-3 z wyróżnionym sygnałem RDX



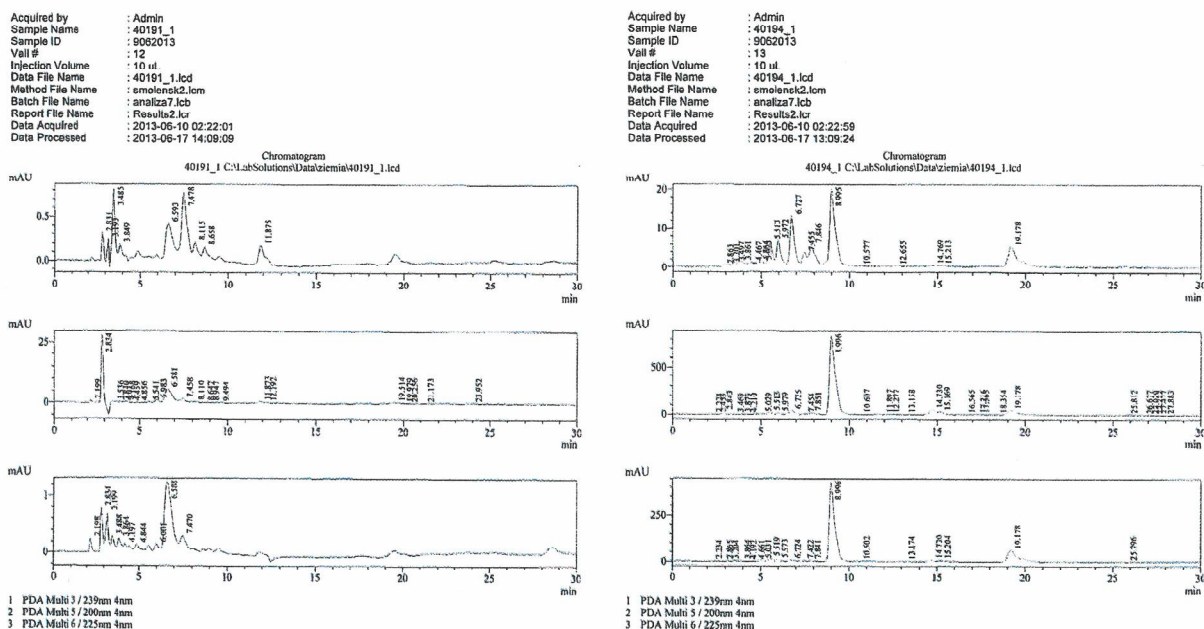
ad 23), 24), 11) Sygnały o czasie retencji 8,4 min uzyskane w badaniach metodą GC/TEA oraz 10,2 min uzyskane w badaniach GC/ECD dla próbki nr 4-287 pochodzą od tej samej substancji, nie będącej związkiem wchodzącym w skład materiałów wybuchowych, która dała sygnał o czasie retencji 9,5 min na chromatogramie GC/MS. Substancją tą jest ftalan diizobutyłu. Wniosek ten jest wynikiem następujących spostrzeżeń:

- badania wzorca ftalanu diizobutyłu wykazały, że przy dużych stężeniach daje on sygnał w technice GC/TEA i GC/ECD przy czasie retencji heksogenu (Ryc. 7),
- badania próbek dowodowych techniką GC/MS wykazały obecność w nich ftalanu diizobutyłu (czas retencji, widmo masowe) w wysokich stężeniach (intensywność sygnału), zatem logiczne jest, że próbki te będą dawały pasma w technice GC/TEA o czasie retencji heksogenu (pochodzące od ftalanu diizobutyłu).

Wysunięta przez autorów „opinii prywatnej” propozycja weryfikacji wyników uzyskanych technikami GC poprzez powtórzenie analiz z zastosowaniem kolumny o innej polarności sprawdziłaby się jedynie w przypadku próbek o względnie ubogiej matrycy. W obecności dużej liczby sygnałów chromatograficznych wykluczanie koincydencji poprzez wymianę kolumny powodującą zmianę czasów retencji, a co za tym idzie kolejności elucji rozdzielanych związków, jest zwykle nieskuteczne gdyż wiąże się z wysokim prawdopodobieństwem kolejnej koincydencji z innym zanieczyszczeniem obecnym w próbce. Z tego też względu zastosowano bardziej skuteczny sposób postępowania wykorzystując różne detektory przy takiej samej kolumnie chromatograficznej, co gwarantuje niezmienną kolejność elucji rozdzielonych związków w poszczególnych technikach, a tym samym umożliwia porównywanie chromatogramów pochodzących z różnych technik (np. GC/MS i GC/TEA).

ad 13) Nie ma możliwości jednoczesnego wykonywania analizy dwóch różnych próbek na tym samym urządzeniu (np. HPLC/DAD). Czas rejestracji danych z analizy HPLC/DAD („Data Acquired”) umieszczony na wydrukach chromatogramów z badań próbek nr 4-057, 4-059, 4-191, 4-194, 4-192 i 4-193 sugeruje, że próbki te analizowane były parami w odstępach ok. 1 min. Tym niemniej z zarejestrowanych chromatogramów (przykład dla pary próbek nr 4-191 i 4-194 przedstawiono na Ryc. 9) wynika, że w każdym przypadku czas analizy trwał zakładane 30 minut. W związku z powyższym należy stwierdzić, że zarejestrowany efekt najprawdopodobniej jest spowodowany działaniem systemu operacyjnego komputera bądź oprogramowania chromatografu,

a jego wyjaśnienie wykracza poza kompetencje biegłych. Nie ma on żadnego wpływu na wyniki badań i wnioski z nich wynikające.



Ryc. 9 – Zestawienie chromatogramów HPLC/DAD dla próbek nr 4-191 i 4-194

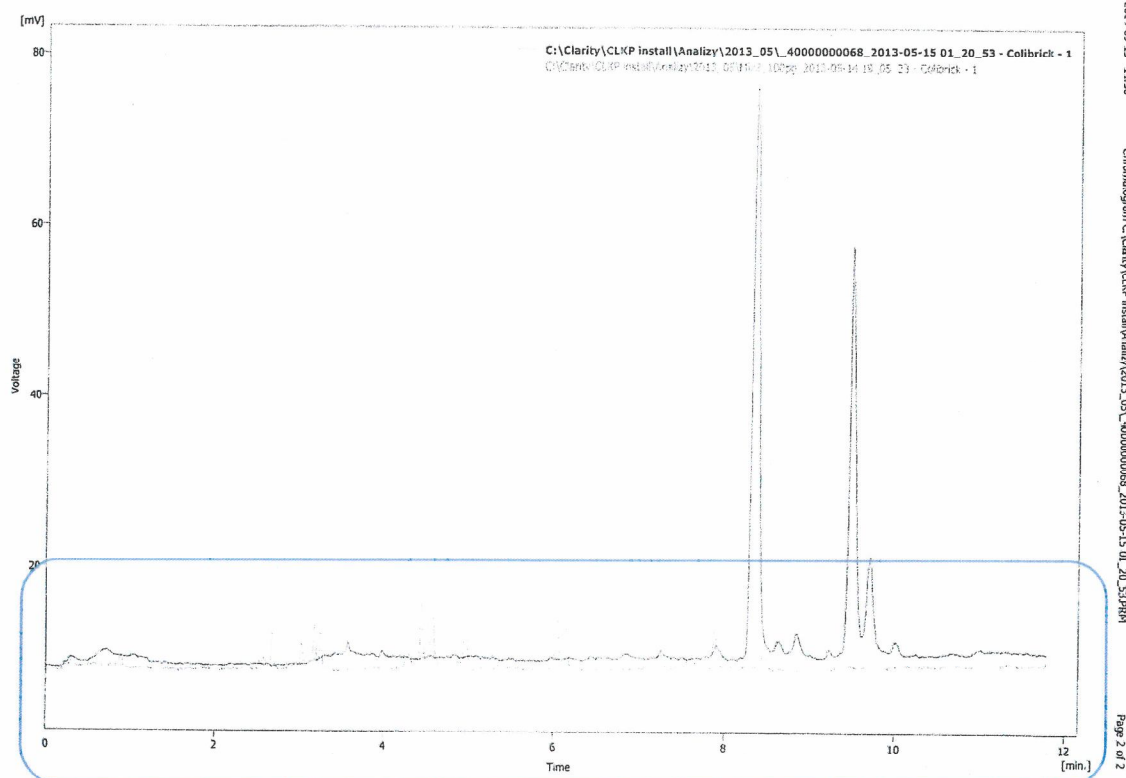
ad 14), 15), 17) Wszystkie parametry pracy współczesnej analitycznej aparatury instrumentalnej będącej na wyposażeniu CLKP kontrolowane są przez obsługujące je programy komputerowe dostarczone przez ich producentów. Oprogramowanie nie dopuszcza do rozpoczęcia analizy, dopóki nie zostaną osiągnięte stabilne warunki pracy urządzenia, co wyklucza możliwość naruszenia zasad kondycjonowania poszczególnych urządzeń pomiędzy wykonywanymi analizami.

Instrukcje eksploatacji urządzeń nie określają czasu kondycjonowania i odstępu pomiędzy kolejnymi analizami, gdyż są one zmienne i uzależnione od warunków danej metody analitycznej (np. niska początkowa temperatura pieca wymaga dłuższego czasu chłodzenia niż temperatura wyższa).

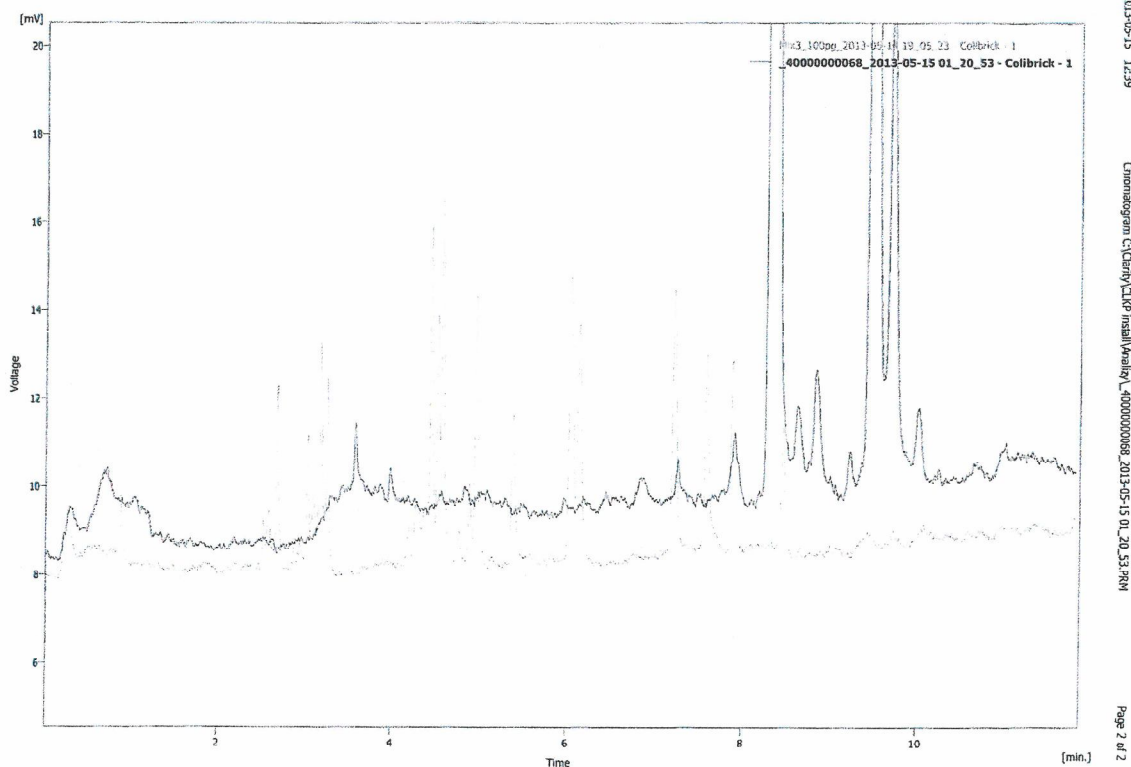
ad 16) Minimalny odstęp czasu pomiędzy badanymi próbkami był określony poprzez oprogramowanie sprzętu, tak jak to wyjaśniono w odpowiedzi na pytania 14) i 15), natomiast inne, dłuższe odstępy czasu pomiędzy analizami spowodowane były takimi czynnościami jak kontrolna analiza rozpuszczalników, analiza wzorców, czynności techniczne (autokalibracja, czyszczenie dozownika, skracanie kolumny) oraz przerwy związane z oczekiwaniem na przygotowywanie kolejnych partii próbek analitycznych.



**ad 18)** Nie jest prawdą stwierdzenie zawarte na str. 4 w pkt. 3 „opinii prywatnej”: „Znaczna część (ok. 21 procent) chromatogramów tych ostatnich wykazuje efekty przeładowania (nadmiernego obciążenia kolumny lub przekroczenia zakresu pomiarowego detektora – patrz pozycje oznaczone symbolem P/Ch lub napisem Przeładowany chromatograf w tabeli z Załączniku B). Niektóre chromatogramy mają wręcz wygląd kuriozalny i nie można na ich podstawie dokonać nawet zgrubnej oceny składu materiału.”. Stwierdzenie to wynika prawdopodobnie z nieprawidłowej oceny przesłanych na prośbę WPO w Warszawie wydruków chromatogramów, polegającej na nieuwzględnieniu możliwości edycji zapisanych elektronicznie danych. Chromatogramy w formie elektronicznej zapisywane są w takiej rozdzielczości, która nie daje możliwości pełnego przedstawienia wyniku na wydruku. Pokazanie całego zapisu chromatograficznego powoduje utratę widoczności istotnych szczegółów, natomiast powiększenie chromatogramu może zostać odczytane poprzez osoby nie zajmujące się na co dzień analizami chromatograficznymi, jako nieczytelność lub efekt „przeładowania”. Prawdziwe przeładowanie polega na przekroczeniu zakresu liniowej pracy detektora lub przekroczeniu pojemności kolumny chromatograficznej. W pierwszym przypadku wierzchołek sygnału analitycznego będzie ścięty w drugim zaś sygnał analityczny będzie miał kształt niesymetrycznego szerokiego pasma. Poniżej przedstawiono przykładowy chromatogram próbki oznaczonej nr 4-068 analizowanej techniką GC/TEA, opisany w załączniku B do „opinii prywatnej” jako „przeład. chromat.” (przeładowany chromatogram). Ryc. 11 chromatogramu próbki nr 4-068 przekazana na prośbę WPO w Warszawie przedstawia powiększony fragment zarejestrowanego chromatogramu. Na Ryc. 10 przedstawiono ten sam chromatogram w całości, na którym nie widać wielu sygnałów analitycznych o małej intensywności, przez co w takiej postaci nie nadaje się on do wyciągania wniosków odnośnie śladowych ilości substancji. Zgodnie z powyżej podanymi kryteriami chromatogram ten jest daleki od przeładowania biorąc pod uwagę, iż górny zakres rejestracji sygnału detektora TEA wynosi 12000 mV a na przedstawionym chromatogramie najsilniejszy sygnał osiąga wartość zaledwie 80 mV. Trudno mieć również wątpliwości co do prawidłowości kształtu pasm chromatograficznych. Zastosowany sposób przedstawiania wyników miał na celu możliwie szczegółową prezentację obszaru, w którym mogły wystąpić sygnały od materiałów wybuchowych.

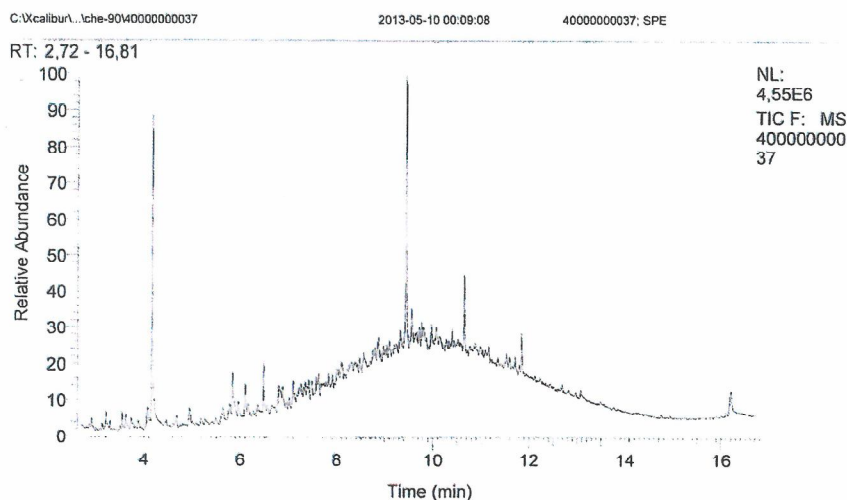


Ryc. 10 – Chromatogram zarejestrowany dla próbki nr 4-068 (kolorem niebieskim zaznaczono obszar chromatogramu przekazany na prośbę WPO w Warszawie)

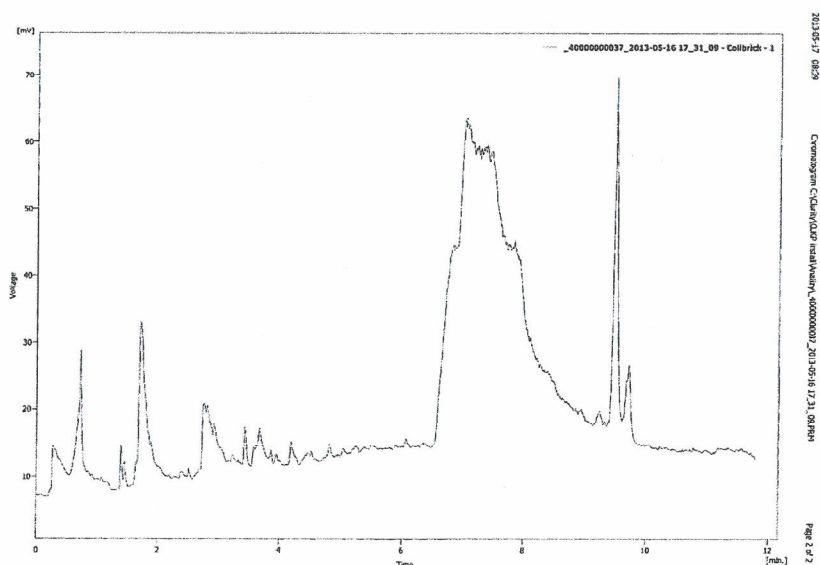


Ryc. 11 – Chromatogram próbki nr 4-068 przekazany na prośbę WPO w Warszawie i wskazany w Załączniku B do "opinii prywatnej" jako przeladowany.

Wysuwając jako zarzut względem jakości przedstawionych wyników nadmierną szerokość sygnału analitycznego autorzy „prywatnej opinii” prawdopodobnie nie wzięli pod uwagę faktu, iż niektóre pospolite substancje występują w postaci złożonych mieszanin dających w trakcie analizy pasmo nakładających się pików chromatograficznych o zarysie przypominającym krzywą Gaussa. Substancjami takimi są np. mieszaniny węglowodorów wchodzących w skład paliw i środków smarnych. Efekt ten ilustrują przykładowe chromatogramy z analizy GC/MS (Ryc. 12), GC/TEA (Ryc.13), GC/ECD (Ryc. 14) próbki nr 4-037 opisane w Załącznik „B” jako „b. szeroki sygnał” (bardzo szeroki sygnał), w tym wypadku spowodowany obecnością w próbce oleju smarowego oraz wcześniej zamieszczony chromatogram próbki paliwa lotniczego przedstawiony na Ryc. 5.

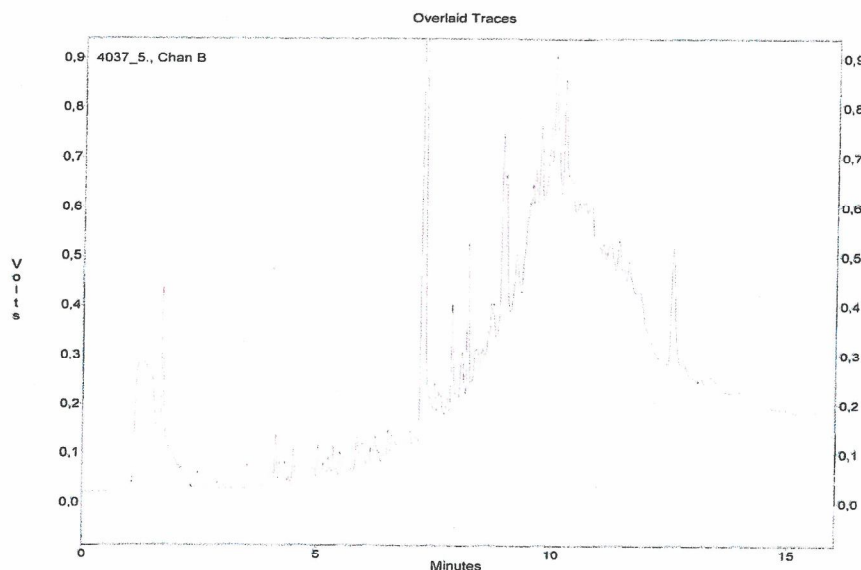


Ryc. 12 – Chromatogram GC/MS próbki 4-037 zawierającej olej smarowy



Ryc. 13 - Chromatogram GC/TEA próbki 4-037 zawierającej olej smarowy





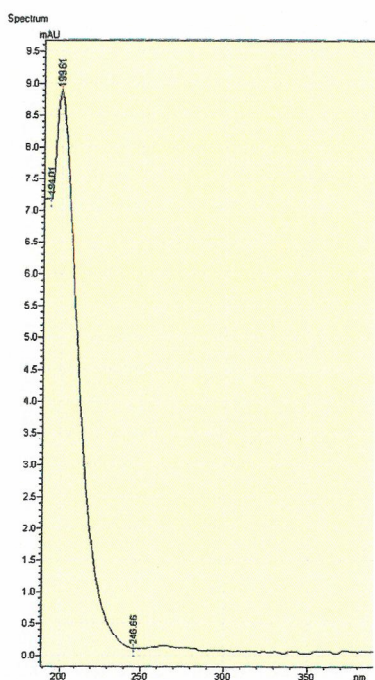
Ryc. 14 - Chromatogram GC/ECD próbki 4-037 zawierającej olej smarowy

**ad 19), 20)** W świetle odpowiedzi udzielonej na pytanie 18) kwestie poruszane w pytaniach 19) i 20) co do nieczytelności chromatogramów, przekroczenia zakresu pomiarowego detektora, nieobjęcia wydrukiem całości chromatogramu i występującego efektu „przeładowania” należy uznać za wyjaśnione. Natomiast co do nieczytelności lub braku rejestracji sygnałów wzorców należy stwierdzić, że brak takich sygnałów na dołączonych wydrukach, oprócz przyczyn wyjaśnionych w odpowiedzi na pytania 4) również może być spowodowany efektem powiększenia fragmentu wykresu lub efektem skali. Ponadto należy podkreślić, że przy analizach jakościowych analizowanie wzorca substancji ma na celu jedynie dostarczenie wiedzy analitykowi o czasie retencji danej substancji, zaś nałożenie chromatogramu wzorca na wydruk chromatogramu analizowanej próbki jest czynnością opcjonalną.

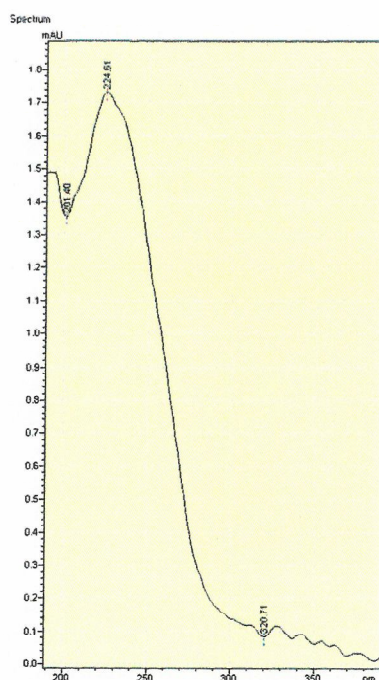
**ad 22)** Materiały probiercze wykorzystane w badaniach do pobierania próbek (tj. wata, bibuła, rozpuszczalniki i pojemniki) były poddane badaniom pod kątem obecności substancji mogących negatywnie wpływać na wynik badań. Jest to standardowa procedura, którą każdy doświadczony analityk wykonuje, zgodnie z dobrą praktyką laboratoryjną. W związku z powyższym nie było potrzeby podawania informacji o ich pochodzeniu, jako niemającej wpływu na wyniki badań. Metody sposobu przygotowania środków probierczych i pobierania wymazów opisane zostały w protokołach oględzin sporządzonych w trakcie pobytu biegłych w Smoleńsku i Moskwie w Federacji Rosyjskiej w 2012 r. i 2013 r.

**ad 25)** W toku wykonywanych badań używano wyłącznie materiał wzorcowy (referencyjny) w postaci certyfikowanych wzorców materiałów wybuchowych firmy Dr. Ehrenstorfer GmbH, co było przedstawione na str. 70 opinii E-che-90/12.

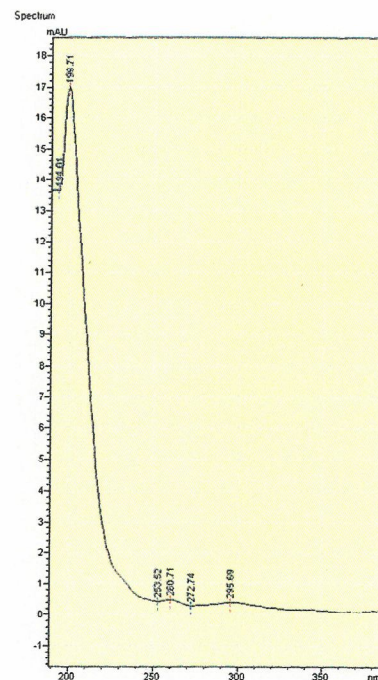
**ad 27)** Detektor DAD zainstalowany w chromatografie cieczowym rejestruje widmo od 190 nm do 800 nm, czyli w całym zakresie bliskiego ultrafioletu i światła widzialnego. Rejestracja wyników dla badanych próbek była prowadzona i analizowana w ciągłym zakresie widma od 200 nm do 360 nm dla wszystkich ujawnionych związków chemicznych, natomiast na przekazanych na prośbę WPO w Warszawie wydrukach analiz przedstawiono chromatogramy zarejestrowane przy trzech długościach fal 200, 225 i 239 nm. Poniżej na Ryc. 15 przedstawiono widma adsorpcyjne stosowanych wzorców, z których wynika, iż użyte wartości długości fali były dobrane tak, aby odpowiadały maksimum absorpcji badanych związków chemicznych, co zapewniało największą czułość zastosowanej metody. W związku z powyższym nie było potrzeby zamieszczania wydruków obejmujących inne zakresy długości fal.



PETN

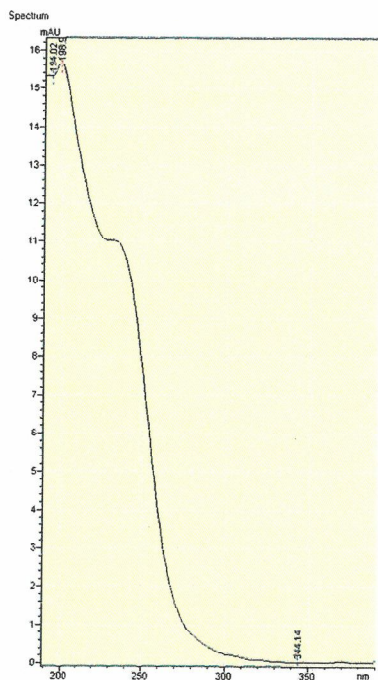


TNT

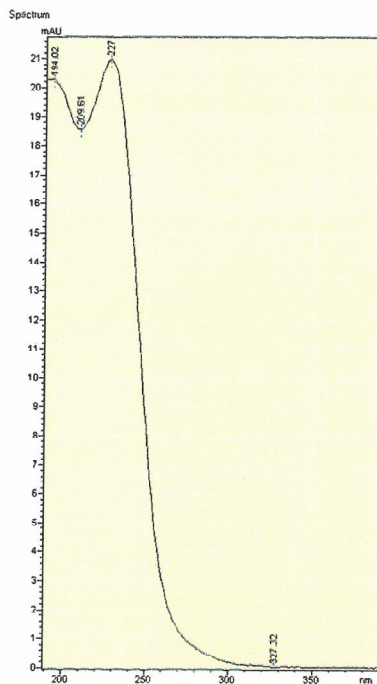


NG

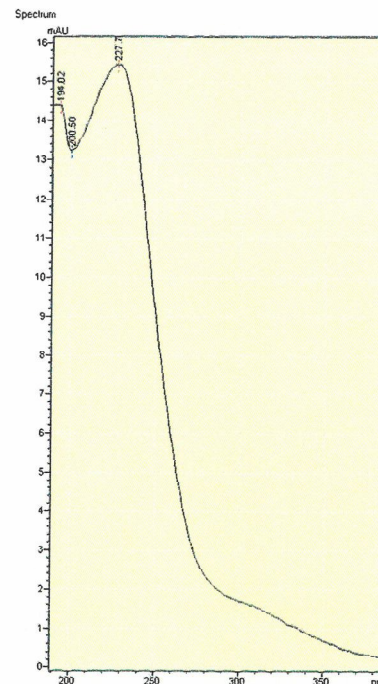




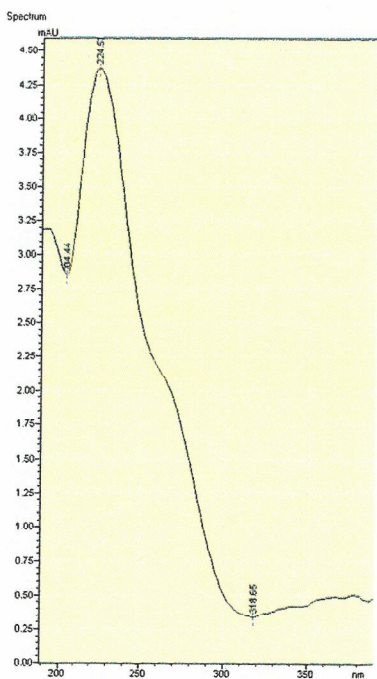
*RDX*



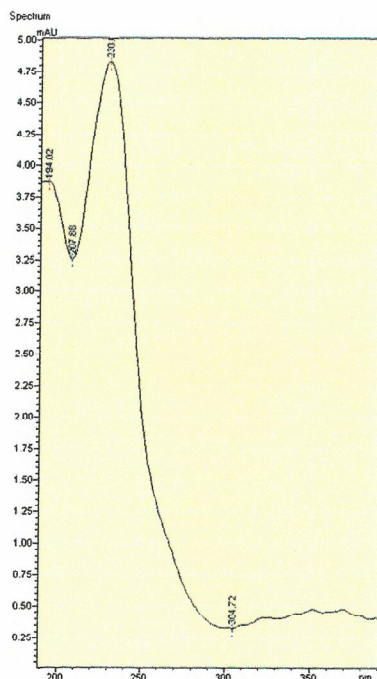
*HMX*



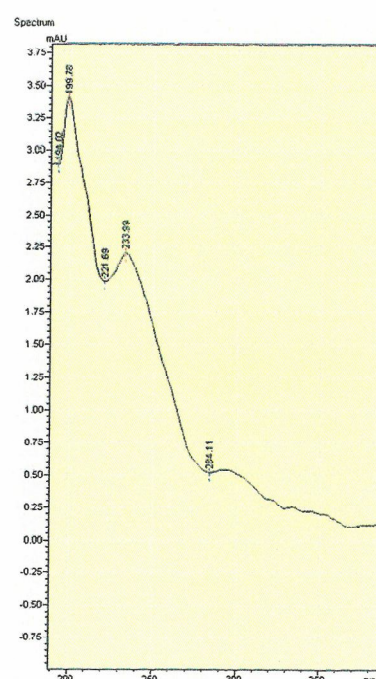
*Tetryl*



*2-Am 2,6-DNT*

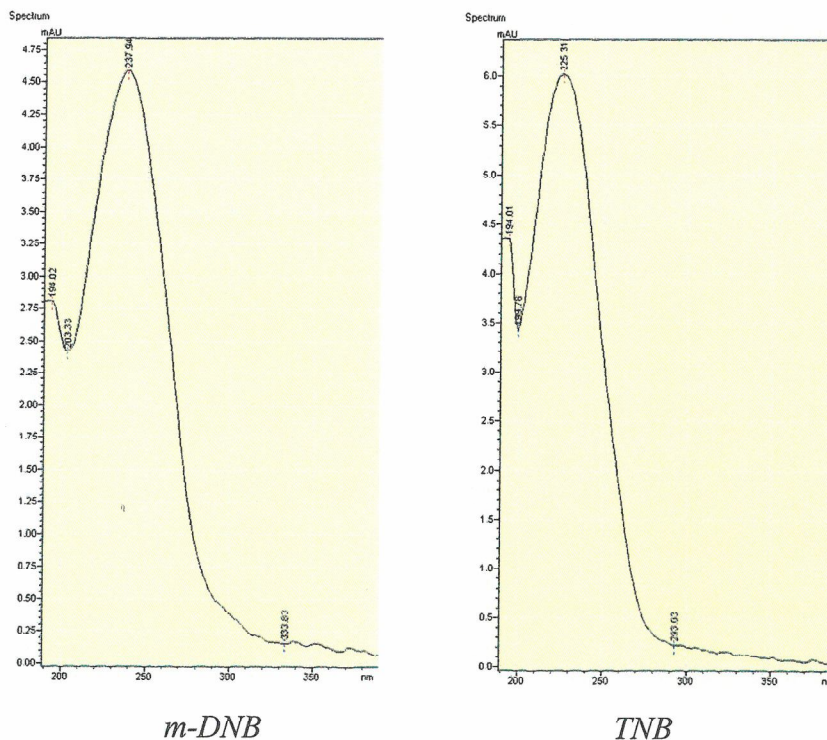


*4-Am 2,6-DNT*



*2,6-DNT*





Ryc. 15 – Widma absorpcyjne UV w zakresie od 190 nm do 390 nm dla zastosowanych wzorców

**ad 28)** Celem opinii nie była analiza wzorców, lecz próbek dowodowych. Wzorce są narzędziem zapewniającym poprawność wykonywanych badań oraz identyfikację ujawnionych związków chemicznych. Podobnie nie załączano wyników analiz ślepych prób, wewnątrzlaboratoryjnych próbek kontrolnych, wzorcowych widm MS i UV itd. Przedstawianie wyników badań w postaci chromatogramu próbki dowodowej nałożonego na chromatogram wzorca jest uzasadnione tylko w przypadku tych metod, które bazują wyłącznie na wartości czasu retencji sygnału analitycznego, co też wykonano przy analizach techniką GC/TEA i GC/ECD. W przypadku metod wyposażonych w detektor spektroskopowy możliwe jest wykazanie negatywnego wyniku analizy bez odnoszenia się do czasów retencji sygnałów analitycznych.

#### PO BADANIACH PRZEKAZANO:

Bez załączników.

Biegły  
Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego  
Policji

mgr inż. Łukasz MATYJASEK  
świadczenia CLKP nr 0577, 0583

Biegły  
Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego  
Policji

dr inż. Wojciech PAWŁOWSKI  
świadczenia CLKP nr 0579, 0584

(Pieczętki i podpisy opiniujących)