

6535

Kancelaria Adwokacka Piotr Pszczółkowski
90-514 Łódź al. Kościuszki 53/1
tel./fax. (0-42) 637-37-35 (0-42) 637-37-36 tel. kom. 509 303 883

adwokat Piotr Pszczółkowski

Warszawa, dnia 10 października 2014 roku

Do
Wojskowej Prokuratury Okręgowej
w Warszawie

WOJSKOWA PROKURATURA OKRĘGOWA
 Nr 2014-10-10
 Wpłytyło: 19
 Zal. 19
 [Signature]

adwokat Piotr Pszczółkowski

P. p. Filipowicz
P. p. Karol
 WOJSKOWY
 PROKURATOR OKRĘGOWY
 w Warszawie
 plk mgr Ireneusz SZY
 2014-10-10

[Signature]
 ZASTĘPCA
 WOJSKOWY PROKURATOR OKRĘGOWY
 17.12.14
 plk mgr Piotr FILIPOWICZ

[Signature]

w sprawie sygn.akt: PO SI 54/10

Wniosek dowodowy

Załączając Opinię prywatną nr 2 na temat Opinii 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 lipca 2014 roku

w n o s z ę o:

1/ na zasadzie art. 201 k.p.k. dopuszczenie dowodu z ustnej opinii uzupełniającej biegłych dr. Wojciecha Pawłowskiego i mgr. Łukasza Matyjaska na okoliczność wydanej przez nich opinii E-che 90/12, w szczególności odniesienia się do zarzutów pod adresem opinii E-che nr 90/12 kierowanych w opinii prywatnej oraz zarzutów pod adresem opinii uzupełniającej nr E-Che-108/14:

- wyjanienia czy biegli posiadają inne niż metryka zakupionego do badań wzorca argumenty przemawiające za tym, że wzorzec użyty do badań był poprawny?,
- wyjaśnienia czy biegli zaprzeczają, że prawidłowa jakość wzorca jest warunkiem poprawności badań?,
- wyjaśnienia czy biegli zaprzeczają, że wzorzec na chromatogramach wskazanych w opinii prywatnej składa się z większej ilości wskazań niż wynika to z jego deklarowanego składu, a jeśli zaprzeczają takiemu twierdzeniu to wyjaśnienia dlaczego na części chromatogramów liczba wyraźnych sygnałów przekracza liczbę związków wzorcowych obecnych w mieszaninie ?,
- wyjaśnienia czy biegli dostrzegają przykłady daleko posuniętej dekompozycji wzorca opisanego jako rdx2ng, na chromatogramach wskazanych na str. 3239, 3273, 3277, 3285, 3293 i 3297?,
- wyjaśnienie czy w ocenie biegłych pozyskane w toku niniejszego postępowania próbki, przy uwzględnieniu czasu ich pobrania i sposobu zabezpieczenia miejsc z których były pobrane istniała możliwość uzyskania pozytywnych wskazań przy spełnieniu wszystkich kryteriów założonych przy wykonaniu opinii nr E-Che 90/12 ?,

- wyjaśnienie czy zdaniem biegłych czytelne są chromatogramy uzyskane metodami GC/TEA oraz GC/ECD zaprezentowane na następujących stronach Opinii nr E-che-108/12 (pierwszy nr odnosi się do GC/TEA a drugi do GC/ECD): (2724; 2725), (2728; 2729), (2744; 2745), (2756; 2757), (2760; 2761), (2784;2785)? Czy biegli zaprzeczają, aby chromatogramy te były równie nieczytelne, gdyby były oglądane w całości na ekranie komputera ?,

- wyjaśnienie czy biegli zaprzeczają, aby na chromatogramie na stronie 2788 opinii E-che 90/12 widać było przykład przeładowania kolumny?,

- wyjaśnienie czy biegli potrafią wskazać badanie lub badania pozwalające rozstrzygnąć zgłoszone przez Prof. dr hab. [REDACTED] i Prof. dr hab. [REDACTED] wątpliwości co do przedstawionej przez biegłych interpretacji chromatogramów uzyskanych metodą GC/TEA i GC/ECD?,

wnoszę o zawiadomieniemnie mnie o terminie czynności i zezwolenie na udział w tej czynności: Prof. dr hab. [REDACTED] i Prof. dr hab. [REDACTED]

2/ zażądanie, aby biegli załączyli do akt postępowania komplet materiałów w postaci wydruków badań jakie uzyskali w toku prac nad opinią E-che 90/12,

3/ na zasadzie art. 167 k.p.k. w zw. z art. 52 § 1 k.p.k. i art. 193 § 1 i 2 k.p.k. wnoszę o dopuszczenie dowodu z opinii zagranicznej instytucji naukowej (z wyłączeniem instytucji mającej siedzibę na terenie Federacji Rosyjskiej), celem pobrania prób i przeprowadzenia badań na obecność materiałów wybuchowych z części prób pozostałych po badaniach przeprowadzonych przez CLKP w Warszawie - po uprzednim uzyskaniu w ich badaniu pozytywnych wskazań spektrometrów ruchliwości jonów - oraz prób pobranych ponownie z miejsca zdarzenia, szczątków samolotu T 154 M nr boczny 101 i prób pobranych w razie takiej możliwości z ekshumowanych ciał ofiar, oraz udzielenia odpowiedzi na pytania:

- czy na próbach przekazanych CLKP, nie zużytych do badań w toku prac nad opinią E-che 90/12 ujawniono ślady substancji wybuchowych lub produktów ich rozkładu jeżeli tak to jakie to substancje i jaki materiał wybuchowy?,

- czy na próbach pobranych ze szczątków samolotu TU 154 M nr 101 ujawniono ślady substancji wybuchowych lub produktów ich rozkładu jeżeli tak to jakie to substancje i jaki materiał wybuchowy?,

- czy szczątki samolotu TU 154 M nr 101 noszą ślady wskazujące na poddanie działaniu materiałów wybuchowych?

Wnoszę o dokonanie wyboru instytucji naukowej posiadającej certyfikat ISO 17025. Wnoszę o zobowiązanie wybranej instytucji do udziału we wszystkich czynnościach zmierzających do wydania opinii, w szczególności ponownego pobrania prób na terenie lotniska Siewiernyj w Smoleńsku, a w przypadku zarządzenia ekshumacji kolejnych ciał ofiar do pobrania prób w tym zakresie. Wnoszę o zapewnienie pełnomocnikowi wykonującym prawa pokrzywdzonych udziału we wszelkich czynnościach śledztwa zmierzających do pobrania prób i wydania opinii.

U z a s a d n i e n i e

Postanowieniem z dnia 05 kwietnia 2012 roku Wojskowa Prokuratura Okręgowa w Warszawie zleciła CLKP w Warszawie wydanie opinii zmierzającej do ustalenia czy w próbach pobranych podczas oględzin miejsca zdarzenia – lotniska Siewiernyj, szczątkach samolotu TU -154 M nr boczny 101 oraz szczątkach foteli, a także prób pobranych z ekshumowanych ciał ofiar występują ślady materiałów wybuchowych bądź produkty ich rozkładu, oraz czy szczątki samolotu TU 154 M nr boczny 101 noszą ślady wskazujące na poddanie samolotu działaniu materiałów wybuchowych. Biegli tej instytucji uczestniczyli w pobieraniu prób, do badań na terenie lotniska, namiotu i szopy ze szczątkami samolotu, pobierali próby z ekshumowanych ciał ofiar katastrofy, a następnie badaniach chromatograficznych w kierunku wykrywania materiałów wybuchowych. Biegli zostali zapoznani z konstrukcją samolotu TU 154 M, dokonali badań i oględzin samolotu TU 154 M nr boczny 102, oględzin przedmiotów należących zabezpieczonych przez Żandarmerię Wojskową, oraz foteli rezerowych pochodzących z samolotu TU 154 M nr boczny 101. W dniu 24 czerwca 2013 roku biegli CLKP w Warszawie wydali tzw. częściowe sprawozdanie z badań, a w 27 grudnia 2013 roku doręczyli do prokuratury opinię E-Che 90/12, z dnia 23 grudnia 2013 roku. Opinię uzupełniono opiniami uzupełniającymi z dnia 06 lutego 2014 roku i 28 marca 2014 roku. W dniu 13 czerwca 2014 roku do akt postępowania złożono opinię prywatną prof. dr hab. [REDAKTION] i prof. dr hab. [REDAKTION]. W dniu 30 września 2014 roku do akt postępowania złożono opinię uzupełniającą CLKP wywołaną postanowieniem prokuratora z dnia 24 lipca 2014 roku, w związku z treścią opinii prywatnej i zeznań prof. dr hab. [REDAKTION] i prof. dr hab. [REDAKTION].

Opinia uzupełniająca oznaczona nr E-che 108 nie może stanowić wyiarygodnego, kompletnego i zupełnego uzupełnienia treści opinii E-che 90/12, nie może także powodować, aby w następstwie jej wydania opinia E-che nr 90/12 uzyskała walor „jasności” i „pełności”.

Po pierwsze, biegli przyznają, że załączone do opinii chromatogramy stanowią jedynie fragment zapisów pozykanych przez nich w toku prac. W sposób oczywisty nie mogą zatem stanowić dla organu procesowego wiarygodnego materiału dowodowego. Biegli nie wykonują swojej pracy dla siebie, ale na potrzeby prokuratora, stron i sądu. Wszelka dokumentacja tej pracy musi nadawać się do weryfikacji wniosków biegłych w toku dalszego przebiegu postępowania karnego. Stąd załączenie fragmentów wyników badań, wykonanych według uznania biegłych, należy uznać w praktyce za ich nie załączenie, a fakt nie usunięcia tego braku w uzupełnieniu opinii Eche 108/14, mimo treści zarówno opinii prywatnej jak i opinii uzupełniającej, jest absolutnie niezrozumiałe. Podobnie niezrozumiałe jest przyjęcie opinii E-che 108/14 przez prokuraturę bez zażądanie tej dokumentacji od biegłych.

Po drugie, opinia uzupełniająca nie stanowi odpowiedzi na zarzuty opinii prywatnej, ale stanowi polemikę z jej ustaleniami. Przykładem może być podniesiona w ekspertyzie prof. dr hab. ██████████ i prof. dr hab. ██████████ kwestia wątpliwości co do jakości użytego do badań wzorca. Użyte w opinii uzupełniającej twierdzenia jakoby przedmiotem badań biegłych nie był wzorzec, ale próbki oraz formalne tłumaczenie poprawności wzorca poprzez załączenie do tej opinii metryczki produktu nie stanowi merytorycznej odpowiedzi na pytanie dlaczego wzorzec (punkt odniesienia do badań analitycznych) na poszczególnych chromatogramach nie jest powtarzalny, bądź wskazuje na większą niż deklarowana w składzie wzorca zawartość substancji chemicznych. Podobnie należy traktować ogólnikowe twierdzenia udzielone przez biegłych w zakresie odpowiedzi na zarzuty dotyczące czystości użytych do badań urządzeń i materiałów, na które odpowiedziano jedynie deklaracją o zgodności warunków badań ze standardami i procedurami, nie odnosząc się w szczególności do wskazanego w opinii prywatnej obrazu chromatogramu kontrolnego noszącego zdaniem jej autorów znamiona wskazujące na nie dochowanie norm laboratoryjnych.

Po trzecie przytoczona przez biegłych literatura przedmiotu, mająca wskazywać na fałszywość twierzeń o niemożliwości wykrycia urządzeniem dtektor TEA 800 m-ki Ellutia, nie dotyczy ani obecnego stanu wiedzy, ani użytego urządzenia. W przeciwieństwie do autorów opinii prywatnej biegli nie zasięgnęli stanowiska producenta użytego urządzenia. Jest ono jednoznaczne – urządzenie dedykowane jest do wykrywania związków zawierających azot, a jego wysoka selektywność uniemożliwia wykrywanie innych związków chemicznych, przy założeniu używania urządzenia zgodnie z zaleceniami producenta.

Po czwarte i najważniejsze. Wobec zaistnienia sporu w interpretacji wyników badań uzyskanych metodami GC/TEA i GC/ECD, pomiędzy posiadającymi odpowiednie kwalifikacje dla oceny wyników badań autorami opinii prywatnej i biegłymi CLKP i możliwości uzyskania pewnej interpretacji wyników metodami naukowymi zaleconymi przez prof. dr hab. ██████████ i prof. dr hab. ██████████, przyjęcie opinii uzupełniającej CLKP jako satysfakcjonującej z punktu widzenia interesów postępowania, przy jednoczesnej rezygnacji – wyrażonej postanowieniem prokuratora z dnia 30 września 2014 roku o oddaleniu wniosku dowodowego - z wykonania dalszych badań nie znajduje uzasadnienia.

Z powyższych powodów opinia Centralnego Laboratorium Kryminalistyki Policji w Warszawie E-che 90/12 nie stanowi opinii jasnej i pełnej w rozumieniu art. 201 k.p.k. Stąd konieczność ponowienia wniosku o wykonanie w sposób nie budzący tak licznych zastrzeżeń i wątpliwości wyjątkowo istotnych w śledztwie badań przez podmiot zdolny sprostać wymogom opiniowania narzuconym przez kodeks postępowania karnego. Nie bez znaczenia jest postawa biegłych CLKP w kwestii opiniowania w zakresie badań prób pod kątem obecności materiałów wybuchowych niniejszej sprawie, wyrażana w toku pism stanowiących polemikę z prokuratorem na temat zakresu zleczanych badań. W ocenie wnioskodawcy niedopuszczalnym jest, aby biegli kwestionowali potrzeby wykonania zleconych im przez organ procesowy prac lub udzielania odpowiedzi na dodatkowe pytania, co w sprawie niniejszej miało miejsce. Właśnie wskazane wyżej zachowanie biegłych, stało się powodem złożenia przez wnioskodawcę w dniu 01 lutego 2014 roku pierwszego wniosku o powierzenie opiniowania innemu podmiotowi.

Decyzję o ponowieniu badań należy podjąć niezwłocznie, aby maksymalnie obniżyć ryzyko błędu, związane z negatywnym dla tego rodzaju badań skutkiem upływu czasu. Ponownie podnoszę, że w procesie badania i opiniowania należy nakazać biegłym wyjść poza rutynowe rozwiązania, znane z literatury na temat analizy śladów powybuchowych, gdzie czynnik tak znacznego przesunięcia w czasie, a więc i zaawansowanego zaniku (nikłych już z samej natury) śladów na ogół nie występuje.

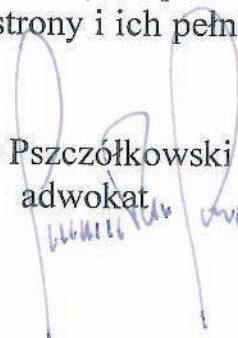
Ponownie wnioskuję, aby wybór przez organ procesowy instytucji, której zlecone zostanie opiniowanie w sprawie uwzględnił posiadanie przez opiniującą instytucję certyfikatu ISO 17025 w zakresie badania materiałów wybuchowych. Ocena prac CLKP wyrażona w opinii prywatnej w zakresie sposobu przeprowadzenia badań: jakości wzorca, czystości materiałów i urządzeń użytych do badań czyni zasadnym ponowne rozważenie czy stosowna certyfikacja nie jest jednak niezbędna dla właściwego przeprowadzenia tak istotnych w niniejszym śledztwie badań. Odnosząc się w tym zakresie do uwag

poczynionych w treści uzasadnienia postanowienia o oddaleniu wniosku dowodowego z dnia 30 września 2014 roku, nie sposób nie zauważyć, że poza ramowymi wymogami Kodeksu postępowania karnego, istnieją liczne kryteria pozwalające organowi procesowemu na ocenę kompetencji biegłych czy instytucji, w tym ich przydatności dla opiniowania w tak skomplikowanej sprawie. Sam fakt nie wskazania w przepisie art. 196 k.p.k. braku certyfikacji jako przesłanki wykluczenia biegłego od opiniowania, nie czyni prawdziwą tezę o tym, że instytucja nie posiadająca stosownych certyfikatów jest równie kwalifikowana z tymi które je posiadają, a wybór opiniującego przez organ procesowy jest dowolny i całkowicie zwolniony od rozważenia posiadanych przez daną instytucję uprawnień i certyfikatów.

Wyłączenie od opiniowania instytucji mającej siedzibę na terenie Federacji Rosyjskiej jest uzasadnione miejscem i okolicznościami katastrofy. Instytucja, której zostanie zlecone opiniowanie powinna wykorzystać do badań zarówno próby pozostałe częściowo po niszczących badaniach przeprowadzonych przez CLKP w Warszawie jak również powtórzyć czynności procesowe oględzin miejsca zdarzenia i wraku samolotu TU 154 M oraz wytypować i pobrać próby z miejsca zdarzenia i szczątków samolotu oraz szczątków foteli lotniczych, a w razie możliwości (zarządzenia przez Wojskową Prokuraturę Okręgową w Warszawie otwarcia grobów ofiar) także z ekshumowanych ciał ofiar. Nie zużyte do prac nad opinią E-che nr 90/12 próbki stałe odzyskane z CLKP będzie można badać jeżeli były przechowywane, zgodnie z deklaracją zawartą w opinii uzupełniającej we właściwych warunkach. Ponownie wnoszę, aby przed ewentualnym sporządzeniem roztworów do badań chromatograficznych nakazać zbadanie stanu próbek przy pomocy spektrometrów ruchliwości jonów i uzyskanie pozytywnych wskazań.

W procesie pobierania prób i procesie badawczym powinni mieć zapewniony udział nie tylko biegli i prokuratorzy, ale strony i ich pełnomocnicy procesowi.

Piotr Pszczółkowski
adwokat



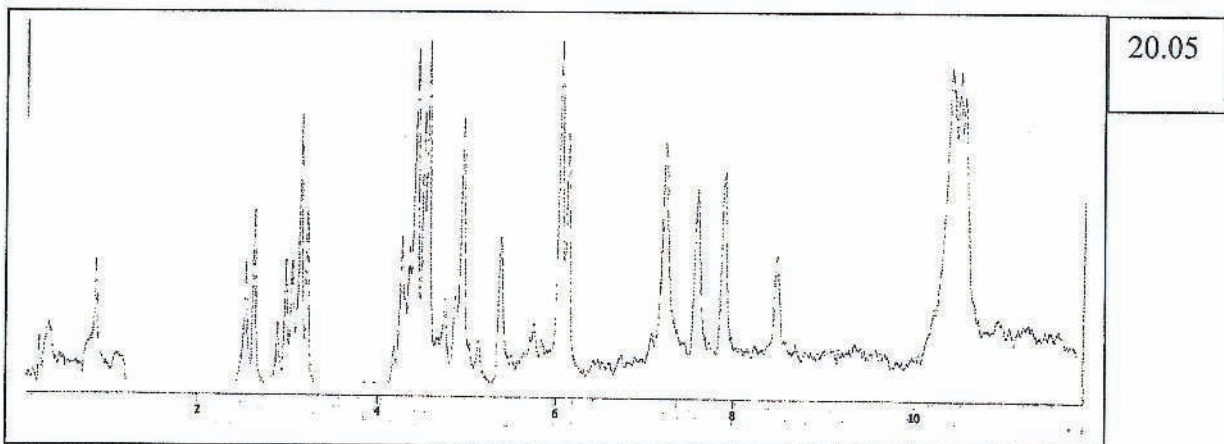
Opinia prywatna nr 2 na temat Opinii nr E-che-108/14 z przeprowadzonych badań chemicznych, wykonanych w Centralnym Laboratorium Kryminalistycznym Policji, zleconych przez Wojskową Prokuraturę Okręgową w Warszawie, zgodnie z postanowieniem o zasięgnięciu opinii uzupełniającej z dnia 24.07.2014 r.

Autorzy opinii prywatnej nr 2:
prof. dr hab. inż. ██████████
prof. dr hab. ██████████

W niniejszej opinii prywatnej nr 2 jej wyżej wymienieni autorzy ustosunkowują się do wypowiedzi CKLP odnośnie do zasadniczych wątków, poruszonych w punktach 1 -28 postanowienia WPO z dnia 24.07.2014 r.

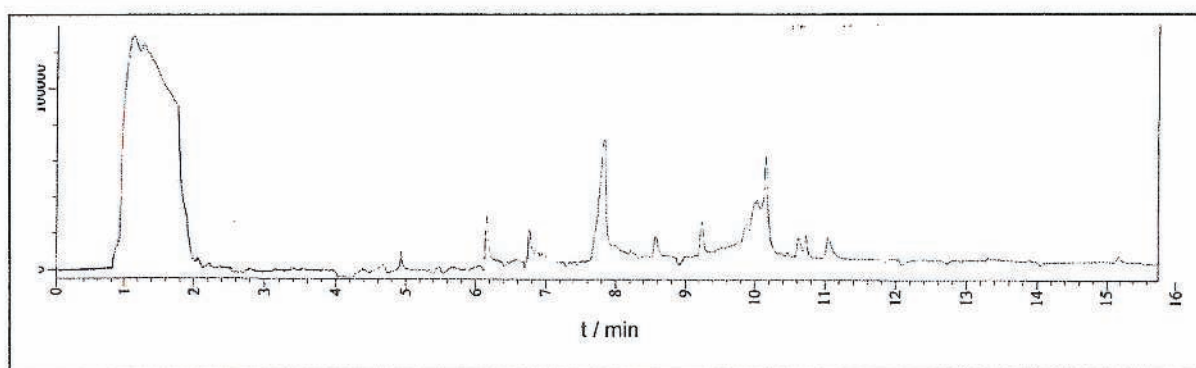
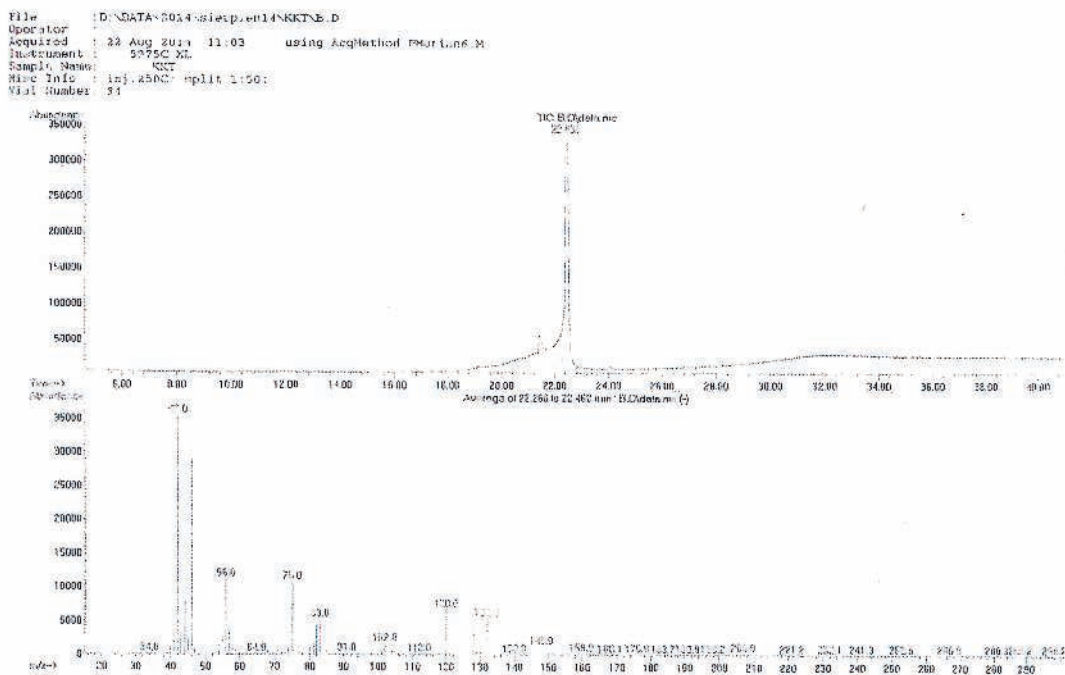
Ad 2, 3 i 21

Autorzy Opinii Opinii nr E-che-108/14 wyjaśniają przyczyny braku sygnałów niektórych związków na chromatogramach wzorcowych, nie wyjaśniają jednak, dlaczego na niektórych z nich liczba wyraźnych sygnałów przekracza liczbę związków wzorcowych obecnych w mieszaninie (zob. rys. 1).



Rys. 1. Chromatogram GC/TEA z Opinii nr E-che-90/12, z dnia 20.05.2013, dla mieszaniny wzorców opisanej jako mix-3, zawierającej 20 związków. Na chromatogramie występuje co najmniej 27 dobrze wykształconych sygnałów.

Przykłady daleko posuniętej dekompozycji wzorca opisanego jako rdx2ng, można wskazać choćby na str. 3239, 3273, 3277, 3285, 3293 i 3297 Opinii nr E-che-90/12. Przykładowy chromatogram nierozłożonego wzorca RDX, wykonany metodą GC/MS przez autorów niniejszej opinii, pokazano na rys. 2. Na tym samym rysunku pokazano chromatogram wzorca rdx2ng



Rys. 2. U góry: chromatogram otrzymany metodą GC/MS dla roztworu RDX w acetonitrylu przy zastosowaniu kolumny tego samego typu jak używana w CLKP, ale o długości 30 m, oraz odpowiadające mu widmo MS (na osi odciętych podano wartości m/z). U dołu: chromatogram standardu oznaczonego jako rdx2ng otrzymany metodą GC/ECD, zamieszczony na str. 2517 Opinii nr E-che-90/12.

używanego przy sporządzaniu Opinii nr E-che-90/12. Widać tam skutki ewidentnego rozkładu wzorca spowodowane prawdopodobnie przechowywaniem w niewłaściwych warunkach, gdyż oprócz sygnału odpowiadającego RDX przy $t = 10,2$ min pojawia się kilka pików o różnej intensywności i bardzo różnych czasach retencji (sygnał pomiędzy $t = 1$ min i 2 min pochodzi od rozpuszczalnika i ma postać prawidłową). Z wysokim prawdopodobieństwem można domniemywać, że podobnemu rozkładowi ulegałby RDX, jak również inne związki o podobnej strukturze ewentualnie obecne w próbkach materiału dowodowego przechowywanych w podobnych warunkach. Te oczywiste fakty zostały przez wykonawców opinii CLKP zignorowane.

Najnowsze prace naukowe wskazują na konieczność przechowywania próbek w możliwie niskiej temperaturze (N. Song-im, S. Benson, C. Lennard, Stability of explosive residues in methanol/water extracts, on alcohol wipes and on a glass surface, *Forensic Science International* 226 (2013) 244–253). Procedura EPA 8330 zaleca przechowywanie roztworów rozcieńczonych standardów nitrozwiązków w ciemności i temperaturze $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez okres nie

dłuższy niż 30 dni. Postępujący rozkład trotylu w rozcieńczonym roztworze w acetonitrylu udokumentowano w pracy M. E. Walsh, T. Ranney "Determination of Nitroaromatic, Nitramine, and Nitrate Ester Explosives in Water Using Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography-Electron Capture Detection: Comparison With High-Performance Liquid Chromatography", *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 36, August 1998, 406-416.

Ad 8 -12, 23 i 24

Uwagi wstępne. Detektor TEA 800 firmy Ellutia jest urządzeniem o bardzo wysokiej czułości względem związków chemicznych zawierających atom (atomy) azotu, a także bardzo wysokiej selektywności w stosunku do takich związków. Po otrzymaniu Opinii nr E-che-108/14, zwróciliśmy się ponownie do firmy Ellutia z prośbą o komentarz. Firma podtrzymuje swoje oceny, że aby dla substancji nie zawierających azotu uzyskać dostrzegalny sygnał (przekraczający poziom szumów co najmniej 3-krotnie), trzeba wprowadzić do urządzenia od 1 000 000 do 10 000 000 (od jednego miliona do dziesięciu milionów) razy więcej substancji niż ilość progowa, która dla substancji zawierającej azot wynosi, ok. 10 pg. Substancję nie zawierającą azotu należałoby wprowadzić do urządzenia w ilości od 1 µg do 10 µg. Są to ilości powyżej granicy przepustowości typowych kapilarnych kolumn chromatograficznych.

Wbrew twierdzeniom autorów Opinii nr E-che-108/14, w literaturze naukowej brakuje wskazań konkretnych grup związków chemicznych, dla których selektywność miałyby ulegać znacznemu obniżeniu. Przywołany przez nich dokument pt: *NOx analyser interference in complex chemical mixtures. Initial report of transnational Access Project*, będący tylko szkicem opracowania naukowego podaje zaledwie 3 przykłady węglowodorów nienasyconych dających niewielki sygnał pozytywny i 3 przykłady takich, które obniżają zawartość aktywnego ditlenku azotu, a tym samym prowadzą do stłumienia sygnału właściwego. Ponadto, w zależności od użytego detektora (z których żaden nie był detektorem TEA 800) ten sam związek może dawać sygnał pozytywny lub osłabiać sygnał ditlenku azotu. W rzeczy samej, ekstremalnie wysoka selektywność detektorów TEA oceniana jest w literaturze jako wada, ograniczająca zakres ich zastosowań praktycznych (A. Crowson, M. S. Beardah, Development of an LC/MS method for the trace analysis of hexamethylenetriperoxide-diamine (HMTD), *The Analyst* (2001) 126, 1689–1693). W literaturowych dyskusjach problemu selektywności detektorów chemiluminiscencji (zob. np. A.M. Jimenez., M.J. Navas, Chemiluminescence detection systems for the analysis of explosives, *Journal of Hazardous Materials* 106A (2004) 1–8) przywoływana jest tylko jedna praca, w której problem jest zaledwie wzmiankowany. Jest to ten sam artykuł z 1994 r., którą cytują autorzy Opinii nr E-che-108/14. Jest w nim mowa o jednej z poprzednich wersji detektora TEA, lecz brak jakichkolwiek ocen ilościowych, jak również nie podjęto próby ustalenia, czy substancje dające nieoczekiwane sygnały na pewno nie zawierają azotu (substancje te pochodziły z terenu poddanego bombardowaniu). W tej sytuacji dokonane w Opinii nr E-che-90/12 przypisania sygnałów obserwowanych na chromatogramach otrzymanych przy użyciu detektora TEA 800 substancjom nie zawierającym azotu można było uznać za niewiarygodne. Nie zostały one bowiem poparte żadnymi argumentami możliwymi do niezależnej weryfikacji na tamtym etapie. Jediną dostępną wówczas oceną selektywności detektora TEA 800 była wartość 10 000 000 podana w materiałach informacyjnych firmy Ellutia. Argumenty pozwalające zakwestionować tę ocenę zostały ujawnione dopiero *post factum* w Opinii nr E-che-108/14, wywołanej opinią prywatną nr 1.

Powtórzenie zarzutu niepełności Opinii nr E-che-90/12. Po rozważeniu nowo ujawnionych w Opinii nr E-che-108/14 informacji autorzy niniejszej opinii prywatnej nr 2 stwierdzają co następuje. **Przy zastosowanych w Opinii nr E-che-90/12 zasadach interpretacji wyników badań materiału dowodowego ewentualna obecność przynajmniej jednego z poszukiwanych materiałów wybuchowych, a mianowicie heksogenu (RDX), w stężeniach rzędu 50 pg/μL w roztworach badanych przesiewowo była z góry skazana na przeoczenie, mimo iż mieściłaby się w zakresie czułości użytych metod przesiewowych.** Skutkiem tego, końcowe wnioski Opinii nr E-che-90/12 o nieobecności materiałów wybuchowych w omawianym materiale dowodowym pozostają nieudowodnione. Jak obecnie przyznają sami analitycy z CLKP, byli oni świadomi faktu, że wobec odstępu ponad dwóch lat pomiędzy katastrofą a pobraniem próbek ewentualne ślady materiałów wybuchowych będą znikome, nawet na tle standardów kryminalistycznej analizy śladów. Nie uwzględnili jednak tego w dostatecznym stopniu w zastosowanej metodologii. Autorzy niniejszej opinii przedstawiają poniżej wyniki własnych badań eksperymentalnych wykazujące możliwość jednoznacznego ustalenia stanu faktycznego odnośnie do obecności lub nieobecności heksogenu w rozpatrywanym materiale dowodowym.

Uzasadnienie zarzutu. Biorąc pod uwagę przepustowość kolumn kapilarnych, fakt otrzymania przedstawionych w Opinii nr E-che-108/14 chromatogramów mieszaniny węglowodorów (ryc. 5) oraz mieszaniny ftalanów (ryc. 7), obniża dla tych związków przytoczoną na wstępie ocenę selektywności detektora TEA 800 o dwa do trzech rzędów wielkości. W świetle tego ustalenia, systematyczne zastosowanie tego skądinąd niezwykle czułego urządzenia do próbek z matrycą o przełamującą próg jego selektywności było błędem metodologicznym. O niewłaściwym przygotowaniu próbek świadczą opisane w Opinii nr E-che-90/12 wielokrotne przypadki detekcji metodą GC/TEA sygnałów substancji nie zawierających azotu. W użytych próbkach stężenia odnośnych składników matrycy przewyższały spodziewane stężenia poszukiwanych związków wybuchowych o parę rzędów wielkości, czego analitycy musieli być świadomi. Dotyczy to w szczególności ftalanu diizobutyli (FDiB), którego czas retencji pokrywa się z czasem retencji wzorcowego RDX we wszystkich badaniach GC. W przypadku występowania w próbce również śladowych ilości heksogenu, jego sygnał mógł w istotnym stopniu interferować z sygnałem FDiB na chromatogramie GC/TEA, co jest oczywiste z uwagi na specyficzną czułość detektora. W przypadku metody GC/ECD sytuacja jest podobna, choć tam przewaga sygnału FDiB nad sygnałem ewentualnie obecnego RDX byłaby większa, z uwagi na mniejszą rozpiętość czułości metody względem RDX i FDiB. (Wnioskowanie przez analityków z CLKP o braku wkładu RDX do sygnału przypisywanego FDiB na podstawie porównywania względnej intensywności sygnałów FDiB oraz FDB na chromatogramach z metod GC/TEA i GC/MS nie ma podstaw; w osobnym paragrafie zostanie pokazane, że z takich porównań wynika wniosek przeciwny.) Rozstrzygnięcia, czy pod sygnałami FDiB na chromatogramach z metod GC/TEA i GC/ECD kryją się również sygnały RDX nie można było dokonać metodą GC/MS, bo przy ogromnej przewodze FDiB zarówno automat jak i ewentualnie analityk w widmie MS koeluatu FDiB i RDX dostrzeże tylko widmo składnika dominującego. Metoda HPLC/DAD będzie tu również bezradna, z przyczyn omówionych poniżej, w komentarzu do punktu 27.

Przy sporządzaniu Opinii nr E-che-90/12, stojący przed tym problemem analitycy CLKP znajdowali się w sytuacji o tyle komfortowej, że dla wielu egzemplarzy materiału dowodowego znali dominujące komponenty matrycy, w tym ftalany, co zostało udokumentowane dopiero w Opinii nr E-che-108/14. Niestety, w obu Opiniach CLKP brak jest informacji, że skorzystali z tej wiedzy. Nie podjęli starań o selektywne usunięcie z matrycy składników najbardziej przeszkadzających (lub o znaczne zredukowanie ich

stężenia), bez narażenia ewentualnie występujących śladowych ilości materiałów wybuchowych na utratę.

Własne badania autorów niniejszej opinii prywatnej wykazały, że rozdzielenie mieszaniny RDX, FDiB, oraz ftalanu dibutyli (FDB) metodą HPLC nie przedstawia najmniejszej trudności, gdyż uzyskane różnice czasów retencji pomiędzy RDX a ftalanami przekraczają 5 min. W celu pozbycia się ftalanów, w przypadku zawartości RDX poniżej możliwości detekcji, w procesie preparatywnej HPLC wystarczy zbierać eluat w przedziale czasu zbieżnym z czasem retencji RDX, oznaczonym dla wzorca. Warto w tym miejscu zaznaczyć, że również w eksperymencie chromatografii gazowej z detekcją MS, wykonanym przez autorów niniejszej opinii mieszanina dwóch składników, RDX i FDiB, ulega rozdzieleniu na 30-to metrowej kolumnie o pozostałych parametrach takich samych jak kolumny użyte przez CLKP.

Poza wspomnianymi możliwościami rozdzielenia RDX i FDiB, problem zbyt bogatej matrycy, który rzutował na prawidłowość ocen odnośnie do innych materiałów wybuchowych mógł również być w znacznym stopniu rozwiązany przez zastosowanie preparatywnej chromatografii HPLC. Analitycy CLKP znali czasy retencji poszczególnych składników mieszaniny wzorcowej w analitycznym procesie HPLC. W tej sytuacji podczas procesu chromatografii preparatywnej wystarczyło zbierać tylko te porcje eluatu, które opuszczały kolumnę przy oznaczonych czasach retencji, z zachowaniem rozsądnego marginesu czasowego. Po takim wstępnym przygotowaniu, można było w pełni wykorzystać potencjał analityczny wszystkich metod, a przede wszystkim GC/TEA, która przecież nie służy do identyfikacji składników o dużych stężeniach, ale do takich, które występują w ilościach pikogramowych. Wielka szkoda, że takich oczywistych rozwiązań nie zastosowano, co skutkuje podważeniem wiarygodności konkluzji przedstawionych w Opinii nr E-che-90/12.

Przesłanki za występowaniem śladów materiału RDX w próbkach pochodzących z foteli lotniczych. Zgodnie z interpretacją zamieszczoną w Opinii nr E-che-90/12 a obecnie uwiarygodnioną w Opinii nr E-che-108/14, na chromatogramach GC/MS oraz GC/TEA tych próbek występuje często para ftalanów: FDiB oraz FDB. Metody detekcji MS i TEA w różnym stopniu zniekształcają prawdziwy stosunek stężeń obu związków. Można przyjąć, że każda z nich zniekształca ten stosunek w sposób sobie właściwy, ale mniej więcej stały. W tej sytuacji stosunki intensywności sygnałów FDiB oraz FDB wykrytych detektorem MS, oznaczone dalej jako $(FDiB/FDB)_{MS}$, oraz wykrytych detektorem TEA, $(FDiB/FDB)_{TEA}$, dla tej samej próbki powinny być w mniej więcej stałej relacji wzajemnej, jeśli w próbkach nie występują żadne substancje azotowe w ko-elucji z FDiB oraz FDB. Miarą tej relacji może być iloraz $(FDiB/FDB)_{TEA} / (FDiB/FDB)_{MS}$ oznaczany dalej jako R. Tymczasem dla próbek z foteli, w których CLKP wykryło oba ftalany, wartość R nie jest nawet z grubsza stała, bo waha się w granicach od 0,4 do 2,4. Ponieważ analitycy stwierdzili, że RDX ulegałby ko-elucji z FDiB, jest naturalną rzeczą założyć, że wahania współczynnika R pochodzą od zmiennej zawartości RDX w badanych próbkach. Związek ten w żadnym przypadku nie da mierzalnego wkładu do sygnału FDiB w metodzie GC/MS (bo, jak wykazano wyżej, FDiB musi występować w bardzo dużym stężeniu, a metoda MS nie preferuje RDX), natomiast może taki wkład dawać w metodzie GC/TEA, o ile występuje w stężeniach powyżej, powiedzmy, 20 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$, gdyż jest w niej silnie preferowany. Aż sześciokrotna rozpiętość wartości współczynnika R może odbijać zmienną zawartość RDX w próbkach, przy czym większym wartościom R odpowiadałaby większy udział RDX w ko-elucji z FDiB.

Na str. 17 dokumentu "Korekta do Opinii nr E-che 90/12 z przeprowadzonych badań chemicznych" z 28 marca 2014 r. analitycy z CLKP, na podstawie oglądu danych chromatograficznych dla próbki nr. 4-287, twierdzą, że wielkość zdefiniowana wyżej jako R

ma wartość stałą, bliską 1, dla wszystkich trzech metod chromatografii gazowej. Na tej podstawie twierdzą dalej, że obecność sygnału RDX ukrytego pod sygnałem FDiB może być bezpiecznie wykluczona. Fałszywość tego twierdzenia dla próbek innych niż 4-287, jest ewidentna w świetle ich własnych danych chromatograficznych dla próbek innych niż 4-287 (zob. np. dane GC/MS i GC/TEA dla próbki 4-456, str. 3207-3208 Opinii E-che 90/12, gdzie $R = 0,4$, oraz dane dla próbki 4-460 na str. 3223-3224, gdzie $R = 2,4$).

W tej sytuacji ponowne badania materiału z foteli w niezależnym laboratorium wydają się konieczne.

Ad 18

Przykłady nieczytelnych chromatogramów w badaniach GC/TEA oraz GC/ECD można zobaczyć choćby na następujących stronach Opinii nr E-che-90/12 (pierwszy nr odnosi się do GC/TEA a drugi do GC/ECD): (2724; 2725), (2728; 2729), (2744; 2745), (2756; 2757), (2760; 2761), (2784; 2785). Chromatogramy byłyby nieczytelne również, gdyby były oglądane w całości na ekranie komputera. Przykład przeładowania kolumny widać n.p. na stronie 2788. Przytoczono tu tylko drobny fragment obszernego zestawienia dołączonego do opinii prywatnej nr. 1.

Ad 27

Autorzy niniejszej opinii prywatnej tylko wzmacniają swój poprzednio wyrażony pogląd odnośnie do przydatności metody HPLC/DAD w zastosowaniu do tak przygotowanych próbek materiału dowodowego, jak zostało to zrobione przy sporządzaniu Opinii nr E-che-90/12. Wobec wielości składników matrycy i ich bardzo wysokich stężeń, metoda ta była w zasadzie bezużyteczna. Dla każdej substancji śladowej istniała nieomal gwarancja ko-elucji jeśli nie z czołem pasma składnika matrycy, to z jego częścią rozmytą, która i tak będzie przewyższać stężeniem substancję śladową. Jeśli przy tym absorpcja UV tej ostatniej nie ma cech specyficznych, a jej maksimum wypada w zakresie próżniowym, to szansa na automatyczną detekcję spada do zera. Powyższe uwagi nie dotyczą preparatywnego wykorzystania metody HPLC sugerowanego wyżej, bo tam chodzi tylko o zredukowanie dysproporcji stężeń pomiędzy substancjami śladowymi o znanych czasach retencji a najbardziej dominującymi składnikami matrycy.

WNIOSKI

Opiniujący podtrzymują wniosek, że właściwa interpretacja uzyskanych przez CLKP wyników wykonanych badań laboratoryjnych - w przypadkach, gdzie eksperymenty wykonano w sposób poprawny metodą GC/ECD i GC/TEA - wskazuje na uzyskanie licznych pozytywnych wyników RDX. W ocenie opiniujących opinia uzupełniająca nr E-che 108/14, nie daje podstaw do odrzucenia tego wniosku i zinterpretowania wyników jako wskazania wyłącznie ftalanu diizobutyli. Przeprowadzone przez opiniujących - już po ukończeniu pierwotnej opinii - badania laboratoryjne, potwierdzają możliwość wykonania, w sposób prosty i nie wymagający znacznego nakładu czasu, dalszych badań prób pobranych przez Wojskową Prokuraturę Okręgową w Warszawie w celu prawidłowego ustalenia stanu faktycznego. Wykonanie takich badań opiniujący ponownie rekomendują.

Warszawa, dnia 07 października 2014 roku

Kancelaria Adwokacka Piotr Pszczółkowski
90-514 Łódź al. Kościuszki 53/1
tel./fax. (0-42) 637-37-35 (0-42) 637-37-36 tel. kom. 509 303 883

adwokat Piotr Pszczółkowski

Warszawa, dnia 16 października 2014 roku

Do
Wojskowej Prokuratury Okręgowej
w Warszawie

adwokat Piotr Pszczółkowski

WOJSKOWA PROKURATURA OKRĘGOWA
w Warszawie
Nr 9854/10
2014-10-16
Zat. [signature] [signature]

pełnomocnik wykonujących prawa
zakresu dowodowego

*Proszę
p. inż. K. K.*
*Wojskowa Prokuratura Okręgowa
w Warszawie*
16.10.2014
mgr inż. Piotr Pszczółkowski

5
14 o k. 10.10.2014
15.10.2014

w sprawie sygn.akt: PO SI 54/10

Popieram wniosek dowodowy z dnia 10 października 2014 roku.

Załączam uzupełnie opinii prywatnej nr 2, sporządzone przez prof. dr hab. [REDACTED] i prof. dr. hab. [REDACTED], na temat Opinii 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 lipca 2014 roku. Załączony dokument stanowi rozwinięcie argumentacji prezentowanej przez autorów opinii prywatnej nr 2.

Piotr Pszczółkowski
adwokat



Uzupełnienie opinii prywatnej nr 2 na temat Opinii 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.

Autorzy uzupełnienia opinii prywatnej nr 2:

prof. dr hab. inż. [REDACTED]

prof. dr hab. [REDACTED]

W niniejszym uzupełnieniu wymienionej w tytule opinii prywatnej nr 2 jej wyżej wymienieni autorzy podają dodatkowe argumenty uzasadniające wnioski przedstawione we wzmiankowanej opinii prywatnej nr 2.

W świetle nowych informacji na temat metody GC/TEA ujawnionych w Opinii nr E-che-108/14 przeprowadzono analizę porównawczą danych chromatograficznych z Opinii nr E-che-90/12 dotyczących materiału dowodowego pobranego w Smoleńsku z fragmentów foteli samolotu TU 154M nr 101 (próbki o sygnaturach 4-272 do 4-496). W niniejszym uzupełnieniu wysokości sygnałów na chromatogramach otrzymanych metodą GC/TEA będą porównywane z wysokością sygnału składnika RDX (heksogenu) mieszaniny mix3-100pg bądź mieszaniny mix3-500pg, w której sygnał RDX jest około 5-krotnie większy. Porównania będą dotyczyły również i takich sygnałów, które występują przy czasach retencji innych niż RDX. Przy zbliżonych szerokościach połówkowych porównywanych sygnałów daje to przybliżoną ocenę stosunku integralnych intensywności tych ostatnich. Wnioski z analizy przedstawiono w punktach 1 - 3 omówionych poniżej i zilustrowano materiałami graficznymi opracowanymi przez wymienionych w nagłówku autorów.

1. Po porównaniu zapisu chromatogramu otrzymanego przez CLKP metodą GC/TEA dla mieszaniny ftalanów (ryc. 7 na str. 15 Opinii nr E-che-108/14) z odpowiednimi zapisami chromatograficznymi dla próbek materiału dowodowego stwierdzono co następuje.

a). Szerokość na połowie wysokości sygnałów na ryc. 7 (około 7 s) znacznie przekracza szerokość sygnałów przypisanych ftalanom, występujących na chromatogramach GC/TEA dla licznych próbek materiału dowodowego. Tak wysoka wartość tego parametru, odczytana z ryc. 7, świadczy o tym, że dla pokonania progu selektywności detektora TEA trzeba było zastosować wysokie stężenia ftalanów. Z kolei na podstawie stosunkowo niskiej szerokości połówkowej sygnałów przypisywanych ftalanom w próbkach materiału dowodowego (ok. 4 s) można wnioskować, że gdyby te sygnały pochodziły istotnie od ftalanów, stężenia tych substancji byłyby znacznie mniejsze niż w próbce, której dotyczy ryc. 7. Wskazuje to na niespójność wnioskowania analityków z CLKP przy interpretacji danych z metody GC/TEA, co będzie udowodnione w dalszych częściach niniejszego uzupełnienia.

b). Mimo użytego wysokiego stężenia ftalanu dibutyłu (FDB), jego sygnał na ryc. 7 ma intensywność integralną nie większą niż intensywność referencyjnego sygnału heksogenu (RDX) z użytej próbki wzorcowej mix3-500pg. Tymczasem choćby dla próbki 4-329 sygnał GC/TEA przypisany FDB ma wysokość ponad 14-krotnie przekraczającą sygnał RDX otrzymany dla takiej samej mieszaniny wzorców. Wobec zbliżonej szerokości obu sygnałów dotyczy to także intensywności integralnych. Podobna sytuacja występuje dla próbki 4-456

dla sygnału przypisanego FDB, który wysokością ok. 35-krotnie przekracza sygnał RDX z mieszaniny mix3-100pg, co w przeliczeniu na wzorzec 500 pg daje przekroczenie ok. 7-krotne.

c). W świetle tych ocen nie wydaje się możliwe, aby w próbkach 4-329 i 4-456 sygnały GC/TEA, które w Opinii nr E-che-90/12 przypisano FDB, w rzeczywistości pochodziły tylko od tego związku. Jego ilości potrzebne do uzyskania takich intensywności przewyższałyby przepustowość zastosowanej kolumny chromatograficznej. Wygląd omawianych sygnałów chromatograficznych nie wskazuje, aby zachodził taki przypadek. Jest natomiast wielce prawdopodobne, że sygnały te pochodzą w znacznej mierze, jeśli nie w całości, od związku bądź związków zawierających atom (atomy) azotu, które, z uwagi na swą specyfikę, metoda GC/TEA jest w stanie wykryć w ilościach śladowych, a które odznaczają się czasami retencji zbliżonymi do FDB. Związki takie, o stężeniach znacznie mniejszych niż stężenia FDB, nie zostałyby wykryte w pozostałych metodach chromatograficznych. Jak zostanie pokazane w punkcie 2 poniżej, dla licznych próbek materiału dowodowego stężenie FDB, ocenione na podstawie intensywności jego sygnałów na chromatogramach GC/MS, nie pozostaje w żadnej korelacji z intensywnością sygnału GC/TEA przypisywanemu FDB. Korelacja taka musiałaby zachodzić gdyby, jak twierdzą analitycy z CLKP, używane przez nich urządzenie TEA miało znacznie obniżony próg selektywności i reagowało na związki nie zawierające azotu, występujące nawet w stężeniach umiarkowanych. Z uwagi na wspomniany brak korelacji, wykorzystanie sygnału przypisywanego FDB jako referencji dla sygnału przypisywanego ftalanowi diizobutyli (FDiB), o czasie retencji zbliżonym z RDX, było błędem o daleko idących konsekwencjach. Błąd ten został wytknięty w opinii prywatnej nr 2, a w obecnym uzupełnieniu podane są dodatkowe argumenty krytyczne o charakterze ilościowym.

2. Dla 25 próbek pobranych z fragmentów foteli autorzy niniejszego uzupełnienia ocenili zawartość w nich ftalanów FDiB oraz FDB. Uzyskano to na podstawie pomiaru wysokości odpowiednich sygnałów na chromatogramach GC/MS i przeskalowania ich względem maksymalnych natężeń sygnału TIC (total ionization current - całkowity prąd jonizacji) podanych w prawym górnym rogu wykresów GC/MS. Przeskalowane wartości, wyznaczone w arbitralnych jednostkach a.u. (arbitrary unit) stosowanych w spektroskopii MS, oznaczane będą dalej symbolem C. Dla danej próbki i danego związku w niej obecnego ta sama wartość C odnosi się do wszystkich metod chromatograficznych. Wartości C_{FDiB} i C_{FDB} jako przybliżone miary stężeń FDiB oraz FDB w poszczególnych próbkach, zestawiono z wysokościami sygnałów przypisywanych tym związkom na chromatogramach GC/TEA. Te ostatnie parametry wyrażono w relacji do wysokości sygnałów RDX na odpowiednich chromatogramach referencyjnych. W przypadku próbki 4-329, dla której referencją była mieszanina mix3-500 pg, dokonano odpowiedniej korekty o czynnik 5. Zestawienie podano w Tabeli 1. Z zestawienia wynika całkowity brak korelacji pomiędzy wartościami C a wysokościami sygnałów przypisywanych ftalanom na chromatogramach GC/TEA. Rozrzut wysokości sygnałów generowanych przez TEA dla różnych próbek o podobnej wartości C daleko przekracza zakres niedokładności opisanych wyżej oszacowań.

Analizując chromatogramy próbek z foteli pod kątem relacji pomiędzy GC/MS i GC/TEA można ujawnić co najmniej 7 próbek, dla których wartości C dla ftalanów mieszczą się w zakresie typowym dla całego zestawu próbek z foteli, a dla których detektor TEA nie zanotował sygnału powyżej poziomu szumów. Potwierdza to wysoką selektywność tego urządzenia przy takich stężeniach ftalanów. Warto zaznaczyć, że na chromatogramach GC/MS tych szczególnych próbek brak jest przypisań występujących tam par sygnałów ftalanom. Obecność ftalanów jest jednak niewątpliwa z uwagi na charakterystyczne czasy retencji i na fakt, że na odpowiednich chromatogramach GC/ECD

występuje para sygnałów o czasach retencji ok. 10,2 min i 10,8 min. W innych przypadkach, a w szczególności dla próbki 4-287, w Opinii nr E-che-90/12 sygnały tak położone jednoznacznie przyporządkowywano, odpowiednio, FDiB oraz FDB.

Jak będzie dalej pokazane, ze spostrzeżenia podanego wyżej wytłuszczonym drukiem wynika jednoznacznie, że przy badaniach większości z wymienionych w Tabeli 1 próbek, **detektor TEA pracował poprawnie w reżymie selektywności w odniesieniu przynajmniej do ftalanów.** Innymi słowy, inaczej niż w eksperymencie udokumentowanym w Opinii nr E-che-108/14 na ryc. 7, substancje FDiB oraz FDB zawarte w tych próbkach, odnotowane na chromatogramach GC/MS (oraz łatwe do zidentyfikowania w danych z metody GC/ECD) występowały w stężeniach niezauważalnych przez urządzenie TEA. Z graficznych przedstawień danych z Tabeli 1 w postaci rys. 1 i 2 wynika, że dla wszystkich takich próbek, w których zawartość FDB oznaczona metodą GC/MS nie przekraczała 27×10^5 a.u., sygnał na chromatogramie GC/TEA przypisany temu związkowi musiał w całości pochodzić od innego związku, prawdopodobnie zawierającego azot. Podobnie, dla próbek, w których tak samo mierzona zawartość FDiB nie przekraczała 13×10^5 a.u., sygnał na chromatogramie GC/TEA przypisany temu związkowi musiał w całości pochodzić od innego związku, również zawierającego azot. Z uwagi na to, że sygnał ten ma czas retencji zbliżony z czasem RDX, w wynikach badań materiału dowodowego przez CLKP istniały silne przesłanki, że, zgodnie z argumentacją przedstawioną w obu cytowanych opiniach prywatnych, sygnał ten mógł w rzeczywistości pochodzić od RDX.

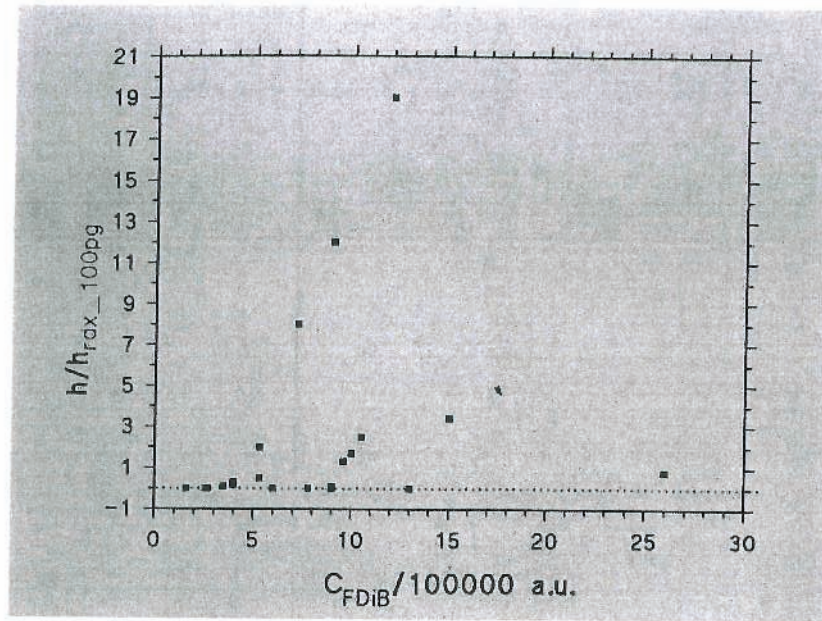
Istotną wadą zarówno Opinii nr E-che-90/12 jak i E-che-108/14 jest przeoczenie tej przesłanki, prawdopodobnie z powodu interpretowania wyników dla każdej próbki z osobna, bez analizy porównawczej. Z tego powodu bezzasadnie zaniżono ocenę selektywności urządzenia TEA, a przede wszystkim nie podjęto starań o weryfikację wymienionej przesłanki, np. metodami wskazanymi w opinii prywatnej nr 2. W konsekwencji, zbyt pochopnie odrzucono możliwość występowania śladów przede wszystkim RDX w badanym materiale dowodowym. Autorzy niniejszego uzupełnienia ponawiają swoje zarzuty z opinii prywatnej nr 2, że nie wykorzystano jedynej szansy poprawnego ustalenia stanu faktycznego w badanej sprawie, jaką dawała metoda GC/TEA. Wobec ujawnionego, silnego zanieczyszczenia próbek pobranych z fragmentów foteli (a także możliwej ko-elucji RDX wraz z FDiB w metodach GC) pozostałe trzy metody stosowane przez CLKP, tj. GC/MS, GC/ECD i HPLC/DAD nie byłyby w stanie wykryć śladowych ilości RDX.

3. Powyższa ilościowa reinterpretacja danych z pomiarów GC/TEA ujawnia fakt współwystępowania na chromatogramach otrzymanych tą metodą dwóch substancji śladowych zawierających azot, z których jedna ma czas retencji zbliżony z RDX. Substancje te występują w zmiennym stosunku ilościowym. Nasuwa się przypuszczenie, że jeśli jedną substancję stanowi RDX, to druga może być jednym z produktów rozkładu RDX nie będącym materiałem wybuchowym. Należy także zaznaczyć, że w próbkach, w których metoda GC/MS odnotowuje obecność FDB bądź FDiB w stężeniach powyżej wymienionych wartości progowych (odpowiednio, 27×10^5 a.u. i 13×10^5 a.u.) nie można wykluczyć wkładu tych substancji do sygnałów obserwowanych w metodzie GC/TEA. Dotyczy to np. FDB w próbce 4-397 oraz FDiB w próbkach 4-277 i 4-409. **Natomiast dla próbek o zawartościach FDiB i/lub FDB poniżej ich odpowiednich wartości progowych, sygnały na chromatogramach GC/TEA przypisano tym związkom błędnie.** W zestawie próbek uwzględnionym w Tabeli 1 liczba takich błędnych interpretacji wynosi 16 dla FDiB i 14 dla FDB. Podane w Tabeli 1 przykłady próbek są zdaniem autorów niniejszego uzupełnienia dostatecznie liczne, aby na ich podstawie dokonać uogólnienia na wszystkie próbki z foteli, w których metodą GC/MS wykryto FDiB oraz FDB. Jak już wielokrotnie wspomiano, omawiane błędne przypisania

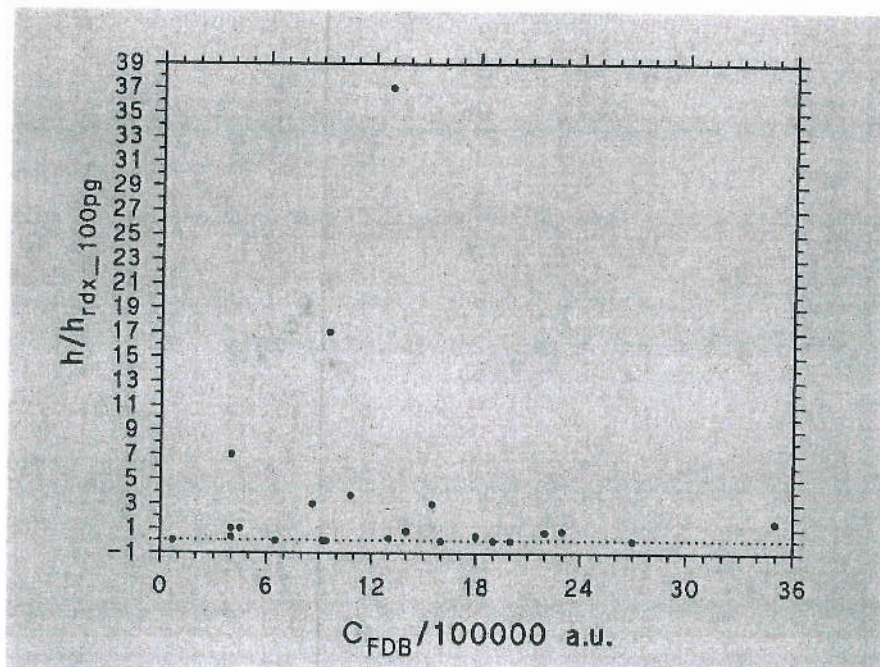
miały dalekosiężne skutki w postaci zaniechania pogłębionych badań pod kątem poszukiwań śladów RDX.

Tabela 1. Zestawienie wysokości sygnałów GC/MS ftalanów z wysokościami sygnałów GC/TEA przypisywanych ftalanom w Opinii nr E-che-90/12 (zielonym kolorem oznaczono próbki, dla których sygnały ftalanów występują na chromatogramach GC/MS i GC/ECD a nie pojawiają się w badaniach GC/TEA).

Próbka	FDiB		FDB	
	GC/MS	GC/TEA	GC/MS	GC/TEA
	$C_{FDiB}/10^5$ a.u.	$h/h_{RDX_{100pg}}$	$C_{FDB}/10^5$ a.u.	$h/h_{RDX_{100pg}}$
4-277	15,0	3,4	10,8	3,7
4-329	26,0	5,5	163	70,0
4-338	5,3	0,5	0,7	0
4-339	9,6	1,3	4,0	0,3
4-341	10,5	2,5	4,0	1,0
4-352	9,0	12,0	4,0	7,0
4-377	1,6	0	6,5	0
4-380	9,0	0,1	15,5	0,3
4-381	9,0	0	27,0	~0
4-388	5,3	2,0	8,6	3,0
4-393	7,8	0	9,4	0
4-397	-	0	170	8,2
4-399	2,6	0	9,2	0
4-409	26,0	0,8	35,0	1,5
4-445	10,0	1,7	4,5	1,0
4-446	12,0	19,0	9,5	17
4-449	13,0	0	20,0	0
4-450	13,0	0	16,0	0
4-456	7,2	8,0	13,0	37
4-467	4,0	0,2	14,0	0,8
4-469	4,0	0,3	22,0	0,7
4-470	1,6	0	13,0	0,2
4-471	2,7	0	18,0	0,4
4-475	6,0	0	19,0	0
4-478	3,5	0,1	23,0	0,8



Rys. 1. Graficzne przedstawienie danych z kolumn 2 (oś odciętych) i 3 (oś rzędnych) Tabeli 1. Linia przerywana oznacza punkty o rzędnej 0, t.j. pochodzące od próbek, dla których metodą GC/TEA nie wykryto sygnału przypisywanego FDiB. Punkt o rzędnej 0 i najwyższej odciętej wyznacza dolne oszacowanie progu selektywności detektora TEA w odniesieniu do FDiB.



Rys. 2. Graficzne przedstawienie danych z kolumn 4 (oś odciętych) i 5 (oś rzędnych) Tabeli 1. Linia przerywana oznacza punkty o rzędnej 0, t.j. pochodzące od próbek, dla których metodą GC/TEA nie wykryto sygnału przypisywanego FDB. Punkt o rzędnej 0 i najwyższej odciętej wyznacza dolne oszacowanie progu selektywności detektora TEA w odniesieniu do FDB.



WNIOSKI

Ocena wyników dotychczas przeprowadzonych przez CLKP badań, przedstawiona w obu opiniach prywatnych i niniejszym uzupełnieniu, ujawniła liczne przesłanki wskazujące na występowanie śladów heksogenu (RDX) w materiale dowodowym pobranym z fragmentów foteli samolotu TU 154 M nr 101, który uległ katastrofie pod Smoleńskiem. Wobec faktu, że przesłanki te zostały źle zinterpretowane bądź bezzasadnie zignorowane przez analityków z CLKP, opiniujący podtrzymują wniosek, iż konieczne jest wykonanie ponownych badań fizykochemicznych wspomnianego materiału, w celu prawidłowego ustalenia stanu faktycznego.

Warszawa, dnia 16 października 2014 roku.

[REDACTED]

[REDACTED]

POSTANOWIENIE
o zasięgnięciu opinii uzupełniającej

Warszawa, 20 października 2014 r.

Prokurator Wojskowej Prokuratury Okręgowej w Warszawie ppłk Karol Kopczyk, po rozpatrzeniu akt śledztwa Po.Śl. 54/10, w sprawie zaistniałego w dniu 10 kwietnia 2010 r. około godz. 9.00 czasu polskiego w pobliżu lotniska wojskowego w Smoleńsku na terytorium Federacji Rosyjskiej nieumyślnego spowodowania katastrofy w ruchu powietrznym, w wyniku której śmierć ponieśli wszyscy pasażerowie samolotu Tu-154M nr boczny 101 Sił Powietrznych RP, w tym Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej Lech Kaczyński oraz członkowie załogi wskazanego statku powietrznego, tj. o czyny z art. 173 § 2 i 4 kk,

na podstawie art. 193 § 1 i 2 kpk, art. 194 kpk i art. 201 kpk,

postanowił:

- I. zasięgnąć opinii Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego Policji, celem uzupełnienia opinii z dnia 23 grudnia 2013 r. oznaczonej nr E-che-90/12 wraz z uzupełnieniami oraz opinii z dnia 29 września 2014 r. oznaczonej nr E-che-108/14, poprzez:

odniesienie się, w kontekście treści opracowań prywatnych, autorstwa prof. dr hab. [REDAKTOWANE] prof. dr hab. [REDAKTOWANE] pt. „Opinia prywatna nr 2 na temat Opinii 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.” oraz „Uzupełnienie opinii prywatnej nr 2 na temat Opinii 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.”

co do:

- metodologicznej niepoprawności opinii CLKP o nr. E- che 90/12;
- naruszenia standardów proceduralnych w badaniach metodą GC/TEA i GC/MS;
- niespójności w stosowaniu zestawów wzorców materiałów wybuchowych;
- błędnej interpretacji spójności wyników badań metodami GC/ECD i GC/TEA;
- sugestii autorów opinii prywatnej co do prawidłowej metodologii badania obecności

heksogenu w materiale dowodowym;

oraz udzielenie odpowiedzi na następujące pytania, dotyczące przeprowadzonych badań:

- 1) czy w toku opiniowania stwierdzono wystąpienie okoliczności wskazujących na „niepoprawność” wzorców użytych w badaniach, jakie czynności powinny być podjęte w przypadku wystąpienia takich okoliczności?
- 2) jakie okoliczności, inne niż certyfikat producenta wzorca wskazują na jego „poprawność”, jakie okoliczności, mogące hipotetycznie ujawnić się w toku badań, mogłyby wskazywać na „niepoprawność wzorca”?
- 3) czy „prawidłowa” jakość wzorca jest warunkiem poprawności badań? Jak zdaniem biegłych należy rozumieć pojęcie „prawidłowa jakość wzorca”?
- 4) czy wzorzec na chromatogramach wskazanych w „opinii prywatnej” składa się z większej ilości wskazań niż wynika to z jego deklarowanego składu, jeżeli tak, to z czego może to wynikać i czy mogło mieć to wpływ na prawidłowość wyników badań oraz możliwość ich interpretacji?
- 5) czy chromatogramy zawarte na str. 3239, 3273, 3277, 3285, 3293, 3297 przekazanego pliku formatu .pdf, zawierającego kopie wydruków chromatogramów, wskazują na daleko posuniętą dekompozycję wzorca opisanego jako rdx2ng, jeżeli tak, to z czego to wynika i czy mogło mieć to wpływ na prawidłowość wyników badań oraz możliwość ich interpretacji?
- 6) czy chromatogramy uzyskane metodami GC/TEA oraz GC/ECD zaprezentowane na następujących stronach Opinii nr E-che-108/12: 2724/2725, 2728/2729, 2744/2745, 2756/2757, 2760/2761, 2784/2785 są czytelne i nadają się do interpretacji z punktu widzenia przedmiotu opiniowania, jeżeli prezentacje tych chromatogramów nie są czytelne, to czy czytelne są ich pełne zobrazowania?
- 7) czy chromatogram zaprezentowany na stronie 2788 wskazuje na fakt przeładowania kolumny? Jeżeli tak, to z czego to wynika i czy mogło mieć to wpływ na prawidłowość wyników badań oraz możliwość ich interpretacji?

II. przekazać powołanej instytucji kopie materiałów w postaci:

- 1) dokumentów pt. „Opinia prywatna nr 2 na temat Opinii 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.” oraz „Uzupełnienie opinii prywatnej nr 2 na temat Opinii 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.”
- 2) nośnika cyfrowego z zapisem pliku .pdf obejmującego zapisy przekazanych prezentacji chromatogramów

III. zakreślić termin do wydania opinii - *do dnia 15 grudnia 2014 r.*

W myśl art. 197 § 3 w zw. z art. 190 § 1 kpk uprzedza się, że za wydanie niezgodnej z prawdą opinii grozi odpowiedzialność karna z art. 233 § 4 kk (pozbawienie wolności do lat 3).

Uzasadnienie

Wojskowa Prokuratura Okręgowa w Warszawie prowadzi śledztwo w sprawie zaistniałego w dniu 10 kwietnia 2010 r. około godz. 9.00 czasu polskiego w pobliżu lotniska wojskowego w Smoleńsku na terytorium Federacji Rosyjskiej nieumyślnego spowodowania katastrofy w ruchu powietrznym, w wyniku której śmierć ponieśli wszyscy pasażerowie samolotu Tu-154 nr boczny 101 Sił Powietrznych RP, w tym Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej Lech Kaczyński oraz członkowie załogi wskazanego statku powietrznego, tj. o czyny z art. 173 § 2 i 4 kk.

W toku przedmiotowego postępowania zasięgnięto opinii Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego Policji z zakresu badań chemicznych oraz badań materiałów i urządzeń wybuchowych, celem wypowiedzenia się, w oparciu o udostępniony materiał dowodowy, czynności badawcze i badania laboratoryjne, co do obecności śladów pozostałości materiałów wybuchowych oraz udzielenia odpowiedzi na pytanie, czy wrak samolotu Tu-154M nr boczny 101 nosi ślady wskazujące na poddanie działaniu materiałów wybuchowych.

W dniu 16 czerwca 2014 r. do Wojskowej Prokuratury Okręgowej w Warszawie wpłynął wniosek dowodowy pełnomocnika części pokrzywdzonych wraz z załączoną do niego „opinią prywatną” obejmującą krytyczną analizę opinii fizykochemicznej CLKP o nr. E-che 90/12. W treści wskazanego opracowania zawarto szereg zastrzeżeń dotyczących przebiegu badań instrumentalnych oraz interpretacji otrzymanych wyników przez opiniującą instytucję specjalistyczną. Postanowieniem z dnia 24 lipca 2014 r. zasięgnięto opinii uzupełniającej CLKP, mającej obejmować, w głównej mierze, ustosunkowanie się do zarzutów i spostrzeżeń zawartych w „opinii prywatnej”. Przedmiotowa opinia wydana została w dniu 29 września 2014 r., a następnie dwukrotnie uzupełniona – w zakresie sprawozdania z czynności badawczych biegłych.

W dniu 10 października 2014 r. do Wojskowej Prokuratury Okręgowej w Warszawie wpłynął kolejny wniosek dowodowy pełnomocnika części pokrzywdzonych wraz z załączoną do niego kolejną „opinią prywatną”, obejmującą krytyczną polemikę ze wskazanymi wyżej opiniami CLKP z przeprowadzonych badań chemicznych. Następnie, w dniu 16 października 2014 r., wnioskodawca uzupełnił złożony wniosek, załączając uzupełnienie do przedstawionej uprzednio „opinii prywatnej” nr 2.

Z uwagi na fakt, iż autorzy „opinii prywatnej” w wielu aspektach zmodyfikowali stanowisko prezentowane w poprzednim dokumencie (jak choćby co do wykluczenia możliwości uzyskania w badaniach detektorem GC/TEA sygnałów pochodzących od związków nie zawierających azotu), przedstawiając jednak kolejne wątpliwości co do: metodologicznej niepoprawności opinii CLKP o nr. E- che-90/12, naruszenia standardów proceduralnych w badaniach metodą GC/TEA i GC/MS, niespójności w stosowaniu zestawów wzorców materiałów wybuchowych, błędnej interpretacji spójności wyników badań metodami GC/ECD i GC/TEA, wniosek dowodowy o zasięgnięcie uzupełniającej opinii CLKP należało uwzględnić.

W związku z powyższym, kierując się dyspozycją art. 201 kpk, zasadne staje się uzupełnienie opinii CLKP o nr E-che 90/12, w zakresie wskazanym w sentencji postanowienia, gdyż przedmiot opiniowania obejmuje okoliczności mające istotne znaczenie dla rozstrzygnięcia sprawy, a wymaga to wiadomości specjalnych. Postanowiono zatem, jak na wstępie.

WIZYTATOR - PROKURATOR
WOJSKOWEJ PROKURATURY OKRĘGOWEJ
w Warszawie

ppik Karol KOPCZYK

Zarządzenie:

Stosownie do art. 318 kpk doręczyć odpis postanowienia stronom, ich pełnomocnikom i obrońcom, którym przysługuje prawo do wzięcia udziału w przesłuchaniach biegłych oraz zapoznania się z opinią, złożoną na piśmie, jeżeli nie zachodzą przeszkody wymienione w art. 316 § 2 kpk.

WIZYTATOR - PROKURATOR
WOJSKOWEJ PROKURATURY OKRĘGOWEJ
w Warszawie

ppik Karol KOPCZYK

18/14

Kancelaria Adwokacka Piotr Pszczółkowski
90-514 Łódź al. Kościuszki 53/1
tel./fax. (0-42) 637-37-35 (0-42) 637-37-36 tel. kom. 509 303 883

adwokat Piotr Pszczółkowski

Warszawa, dnia 12 listopada 2014 roku

Do
Wojskowej Prokuratury Okręgowej
w Warszawie

adwokat Piotr Pszczółkowski

WOJSKOWA PROKURATURA OKRĘGOWA	
w Warszawie	
Nr	2014-11-14
Wpłynęło	2014-11-17
Zal.	Ark.
<i>[Signature]</i>	

pełnomocnik wykonujących prawa
pokrzywdzonych:

[Handwritten notes and signatures]
Woj. Prokur. Okr. w Warszawie
14
FILIPOWICZ

[Handwritten notes and signatures]
Filipowicz
WOJSKOWA
PROKURATURA OKRĘGOWA
w Warszawie

[Handwritten notes and signatures]
plik mgr Filipowicz S7
2014-11-17

[Handwritten notes and signatures]
vcf
poniedziałek do czwartku w sobotę
potwierdzenie z 20.10.2014.
13.11.14.

[Handwritten notes and signatures]
Woj. Prokur. Okr. w Warszawie
plik mgr Szard FILIPOWICZ

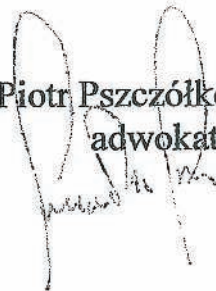
w sprawie sygn.akt: PO SI 54/10

Popieram wniosek dowodowy z dnia 10 października 2014 roku.

W uzupełnieniu opinii prywatnej nr 2, sporządzonej przez prof. dr hab. [REDAKTED], prof. dr hab. [REDAKTED], załączam komentarz na temat metody GC/TEA, funkcjonowania urządzeń wyposażonych w detektor GC/TEA, oraz wiarygodności wskazań takich urządzeń.

Wnoszę o przekazanie załączonego materiału biegłym CLKP w Warszawie, wydającym opinię nr E-che 90/12, w ślad za postanowieniem z dnia 20 października 2014 roku, obligującym biegłych do wydania opinii uzupełniającej. W komentarzu znajdują się tezy i literatura naukowa mogąca pomóc biegłym w odniesieniu się do twierdzeń prof. dr hab. [REDAKTED] i prof. dr hab. [REDAKTED], zawartych w wydanej przez nich opinii prywatnej i opinii prywatnej nr 2 wraz z uzupełnieniem.

Piotr Pszczołkowski
adwokat



pomocą można natomiast zarejestrować widmo masowe dowolnego związku organicznego, które jest jakby jego „odciskiem palca”.

Budowa detektora TEA i zasady jego działania zostały opisane w wielu artykułach naukowych i podręcznikach poświęconych analizie środków wybuchowych. Tutaj przytoczymy w skrócie opis pochodzący z pracy Rounbehlera et al.[2] - pracowników firmy Thermo Electron Corporation produkującej detektory TEA. Artykuł ukazał się w czasopiśmie naukowym Chromatographia, a więc przed opublikowaniem został poddany procesowi anonimowych recenzji. Zamieszczony tam, a przytoczony poniżej, opis działania detektora dotyczy urządzenia TEA 610.

„Podstawą działania zmodyfikowanego detektora TEATM jest *utlenienie* związków zawartych w eluacie wypływającym z kolumny chromatograficznej do dwutlenku węgla, pary wodnej oraz tlenu azotu (rodnika nitrosylu). Są to produkty podobne do tych, które powstają w wyniku spalania w płomieniu; różnica polega na tym, że w tym przypadku źródłem tlenu jest tlenek stopu niklu, zaś proces utleniania zachodzi w temperaturze od 650-700°C. W tych warunkach związki zawierające azot, z wyjątkiem azotu molekularnego, są źródłem wyłącznie rodnika nitrosylu. Rodnik ten następnie w komorze próżniowej reaguje z ozonem dając wzbudzony elektronowo NO₂*. Wzbudzony NO₂* przechodzi błyskawicznie do stanu podstawowego emitując promieniowanie w zakresie bliskiej podczerwieni. Intensywność tego promieniowania jest proporcjonalna do liczby atomów azotu podlegających utlenieniu w eluacie GC i jest mierzona za pomocą fotopowielacza, następnie elektronicznie wzmacniana i zapisywana na rejestratorze. Ponieważ wszystkie związki organiczne, włączając w to rozpuszczalniki produkują te same produkty spalania detektor jest selektywny tylko w odniesieniu do związków zawierających azot. Ani dwutlenek węgla, ani woda ani żadne inne produkty nie interferują z pomiarem rodnika nitrosylu, nie

ma zatem konieczności stosowania wymrażalnika, za pomocą którego te produkty byłyby usuwane.”

Nieomal identyczny z powyższym opis działania detektora TEA znajduje się w broszurze informacyjnej firmy Ellutia, producenta detektora TEA 810, stosowanego przez CLKP (temperatura „katalitycznej pirolizy” podwyższona do 850 °C).[3] W tym przypadku ze zrozumiałych względów producent nie podał składu katalizatora. Z przytoczonych danych wynika jednak niezbiecie, że, podobnie jak w przypadku wersji 610, w urządzeniu nazwanym „katalityczny pirolizer” (ang. „catalytic pyroliser”) nie zachodzi zwykła piroliza ale *katalityczne utlenianie badanych związków w wysokiej temperaturze*. Trzeba w tym miejscu wyjaśnić, że piroliza jest to proces chemiczny *zachodzący bez dostępu tlenu* i szeroko stosowany w przemyśle chemicznym. Sprawność pracy urządzenia TEA 610 była zapewniona nieustającym dopływem powietrza bądź tlenu do pojemnika z dwutlenkiem niklu, co powodowało regenerację katalizatora. W dostępnych materiałach brak wyjaśnień, w jaki sposób regenerowany jest wkład zawarty w module „katalityczny pirolizer” urządzenia TEA 810. Można jednakże domniemywać, że przy właściwym użytkowaniu moduł ten będzie sprawny na tyle, aby nie wydostawały się z niego destrukty związków organicznych w postaci, na przykład, węglowodorów nienasyconych, które mogłyby być źródłem chemiluminescencji po reakcji z ozonem. Natomiast przy użytkowaniu niewłaściwym katalizator ulegnie zatruciu. Wówczas, nawet przy umiarkowanym obciążeniu kolumny chromatograficznej, moduł, o którym mowa, mogą opuszczać produkty nie całkowicie utlenione. Do takich efektów odwołuje się w istocie odpowiedź analityków z CLKP na nasze zarzuty, iż metodą GC/TEA nie powinni byli obserwować sygnałów np. ftalanów. Powstawanie takich nieoczekiwanych produktów i pojawianie się odpowiadających im sygnałów w chromatogramach świadczy o tym, że w znacznym wymiarze czasu swojej pracy aparat GC/TEA był niewłaściwie

wykorzystywany i działał niezgodnie z przeznaczeniem, do którego został zakupiony.

Tym nie mniej, według naszej oceny przedstawionej w opinii z dnia 16 października 2014 r. część chromatogramów GC/TEA została przez CLKP zarejestrowana poprawnie, przy prawidłowym działaniu pirolizera katalitycznego. Szczegółowa ich analiza, w zestawieniu z danymi otrzymanymi metodą GC/MS, z uwzględnieniem detekcji nakierowanej na jon o wartości $m/z = 46$, wskazuje na obecność w części analizowanych próbek heksogenu oraz co najmniej jeszcze jednego niezidentyfikowanego związku zawierającego atomy azotu, ulegającego koelucji z ftalanem di-*n*-butylu. Brak rzetelnej próby wyjaśnienia przez analityków CLKP pochodzenia tych sygnałów, obserwowanych w chromatogramach GC/TEA, uważamy za karygodne zaniedbanie, podważające konkluzje ich opinii.

Chromatografy wyposażone w detektory TEA są szeroko stosowane do wykrywania związków wybuchowych przez policje wielu krajów, porty lotnicze, itd. Nie jest naszym zadaniem przytaczanie pełnej listy tych instytucji. Podane poniżej przykłady są wystarczająco wymowne. Są to m.in. laboratoria policji kanadyjskiej, japońskiej, amerykańskiej, niemieckiej, australijskiej i angielskiej; aparaty GC/TEA są również szeroko stosowane przez agencje bezpieczeństwa w portach lotniczych. Za najbardziej doświadczoną grupę badawczą, ze względu na doświadczenia zdobyte w związku z wybuchami przeprowadzanymi przez IRA, uchodzą pracownicy angielskiego Forensic Explosives Laboratory (FEL) w Kent. Laboratorium to jest częścią Defense Science and Technology Laboratory, które podlega Ministerstwu Obrony. Z ich pomocy korzysta Ministerstwo Spraw Wewnętrznych oraz policja angielska. Pracownicy ośrodka w Kent opublikowali w czasopiśmie naukowych szereg artykułów, w których bardzo dokładnie opisują, jakie warunki powinno spełniać laboratorium zajmujące się analizą materiałów wybuchowych.[4, 5]

Szczególnie poruszające jest świadectwo chemików, pracowników Federalnej Policji Australijskiej, badających miejsce zamachu terrorystycznego na wyspie Bali (2002 r.), którzy opisali wyniki swoich prac w czasopiśmie Talanta.[6] Autorzy w zwięzły sposób podali, w jaki sposób pobierano próbki z miejsca wybuchu i jakim następnie analizom je poddano. Przy pobieraniu próbek kierowano się wskazaniem takich aparatów jak mikroskop z kamerą, spektrometr IMS (ion mobility spectrometer), przenośny aparat do podczerwieni FTIR, oraz zwykłymi testami chemicznymi. W sumie pobrano ponad dwa tysiące próbek. Na miejscu były pobierane od razu próbki z przeznaczeniem dla następujących instytucji:

- (1) główne laboratorium Australijskiej Policji Federalnej;
- (2) duplikat dla kraju, w którym miał miejsce wybuch;
- (3) Victoria Police Forensic Services Centre (Kanada);
- (4) Forensic Explosive Laboratory, Kent (Anglia).

Autorzy opracowania podkreślają, że szczególnie cenny był wkład naukowców z laboratorium FEL w Kent w Wielkiej Brytanii ze względu na ich ogromne doświadczenie. Również w tym przypadku stosowany był detektor TEA, za pomocą którego ustalono obecność TNT. Interesujący jest również zestaw związków, które były poszukiwane na miejscu wybuchu. Były to bowiem nie tylko związki wybuchowe, ale towarzyszące im plastyfikatory, w tym ftalany i estry kwasu sebacynowego, oraz stabilizatory, w tym difenyloamina. Warto przypomnieć, że obecność ftalanów, estru kwasu tłuszczowego oraz nitropochodnych difenyloaminy została ustalona w próbkach pobranych z samolotu TU-154.

W Polsce działają dwa aparaty do chromatografii gazowej wyposażone w detektory TEA. Jeden z nich znajduje się w Instytucie Przemysłu Gumowego w Piastowie k. Warszawy i jest używany do ustalania poziomu nitrozoamin w wyrobach gumowych. Drugi z nich posiada Państwowy Instytut Weterynarii PIB w Puławach i jest to

aparat szeroko używany do ustalania zawartości nitrozoamin w produktach mięsnych. Obydwa aparaty działają bez zakłóceń, zgodnie ze swoim przeznaczeniem, o czym świadczą publikacje pochodzące z tych ośrodków. W publikacjach brak jest jakiejkolwiek informacji o występowaniu sygnałów nieznanego pochodzenia.[7-12] W oparciu o pomiary wykonywane na aparacie GC/TEA zostały również w Polsce wykonane dwa doktoraty, w tym jeden we współpracy międzynarodowej.[13, 14]

Pozostaje jeszcze tylko odnieść się do twierdzenia pracowników CLKP co do rzekomo szeroko znanej zawodności aparatów GC/TEA. Odpowiedni komentarz w tej sprawie został przez nas przedstawiony w opinii z dnia 7 października 2014 r. W tym miejscu przytoczymy jedynie artykuł opublikowany przez Sine w *J. Soc. Cosmet. Chem.*[15] Autor analizując zawartość nitrozoamin w serii kosmetyków za pomocą techniki GC/TEA istotnie zauważył serię sygnałów niewiadomego pochodzenia o niezwyklej intensywności. Okazało się jednak, że źródłem tych sygnałów jest nitromusk - związek zawierający kilka grup nitrowych - oraz jego pochodne. Obserwowane zakłócenia były zatem jak najbardziej naturalne.

Konkluzje: W świetle przedstawionych powyżej danych literaturowych jest oczywiste, że chromatograf wyposażony w detektor TEA jest cennym i wiarygodnym narzędziem do wykrywania śladowych ilości związków wybuchowych zawierających grupy nitrowe, o ile pracuje w trybie zapewniającym sprawność katalizatora gwarantującego utlenianie (spalanie) badanych próbek, a nie samą ich pirolizę. Według naszej oceny tylko część pomiarów została wykonana przez zespół CLKP w sposób poprawny i te w sposób jednoznaczny wskazują na obecność heksogenu (RDX). Podtrzymujemy naszą opinię wyrażoną w poprzednich recenzjach, że analiza próbek pobranych w miejscu Katastrofy Smoleńskiej powinna być powtórzona w niezależnym laboratorium za granicą. Ze względu na zaistniałe okoliczności - upływ czasu, nieznaną sposób

przechowywania próbek od chwili ich pobrania, itp. – powinna to być renomowana instytucja, np. laboratorium FEL w Kent (Anglia). Nie stanowiłoby to żadnej ujemy dla pracowników CLKP; jak widać z przedstawionego powyżej opisu badań wybuchu na Bali, jest to przyjęta praktyka.

Literatura:

- [1] A. Crowson, M.S. Beardah, Development of an LC/MS method for the trace analysis of hexamethylenetriperoxidediamine (HMTD), *Analyst* 126 (2001) 1689
- [2] D. P. Rounbehler, S. J. Bradley, B. C. Challis, D. H. Fine, E. A. Walker, Trace determination of amines and other nitrogen containing compounds with a modified thermal energy analyser (TEATM), *Chromatographia*, 16 (1982) 354.
- [3] Broszura informacyjna firmy Ellutia, producenta detektora TEA 800, WWW.Ellutia.com.
- [4] A.Crowson, S. P. Doyle, C. C. Todd, Quality assurance testing of an explosive trace analysis laboratory, *J. Forensic Sci.* 46 (2001) 53
- [5] A. Crowson, R. W. Hiley, C. C. Todd, S. Watson, N. Zolnhofer, Quality assurance testing of an explosive trace analysis laboratory – further improvements *J. Forensic Sci.* 52 (2007) 830
- [6] D. Royds, S. W. Lewis, A. M. Taylor, *Talanta*, 67 (2005) 262
A case study in forensic chemistry: the Bali bombings
- [7] T. Kleps, T. Parys, M. Piaskiewicz, *Elastomery* 5 (2001) 35

Technique of selective determination and control of *N*-nitrosoamines complying with requirements of European standards

[8] Domańska K., Kowalski B., *Bull. Vet. Inst., Puławy*, 46 (2002) 317

Effect of different storage conditions on *N*-nitrosamines content in Polish edible offals processed meat products

[9] K. Domańska, H. Rożańska, *Bull. Vet. Inst., Puławy*, 47 (2003) 217

Microbiological quality of Polish edible offals processed meat products during storage; influence on *N*-nitrosamines content

[10] K. Domańska, B. Kowalski, *Bull. Vet. Inst., Puławy*, 47 (2003) 507

Occurrence of volatile *N*-nitrosamines in Polish processed meat products,

[11] K. Domańska-Blicharz, M. Michalski, B. Kowalski, *Bull. Vet. Inst. Puławy*, 2004, 48, 63

Effect of different storage conditions on nitrates and nitrites in Polish edible offals processed meat products. Influence on N nitrosamine content

[12] K. Domańska-Blicharz, J. Rachubik, B. Kowalski, *Bull. Vet. Inst. Puławy* 49 (2005) 319


Occurrence of Volatile *N*-nitrosoamines in Polish tinned foods

[13] G. Drabik-Markiewicz, Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego, Chromatographic study on the factors influencing generation of selected *N*-nitrosoamines in the course of heating cured meat (doktorat obroniony w 2010 r.)

[14] K. Domańska-Blicharz, Państwowy Instytut Weterynaryjny PIB w Puławach: Występowanie rakotwórczych *N*-nitrosoamin w krajowych przetworach mięsnych (doktorat obroniony w 2003 r)

[15] M.R. Sine, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 37 (1986) 267
Nitromusks: False positives in the analysis for nitrosoamines

Warszawa, dnia 10.11.2014 roku





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

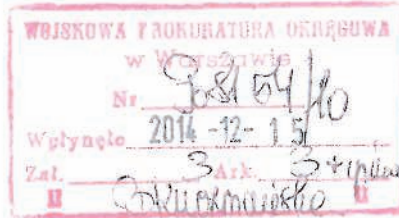
Warszawa, dnia

L-Z4-2090/14

dot.: E-che-173/14

w korespondencji proszę
powołać się na powyższe numery

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



*panowie
mł. kł.
p. o. o. kł.
15.12.14*

*ZASTĘPCA
WOJSKOWY PROKURATOR OKRĘGOWY
w Warszawie
Plk mgr Ireneusz Szelağ
15.12.14
Filipowicz
WOJSKOWY
PROKURATOR OKRĘGOWY
mgr mgr Ireneusz SZELAĞ
2014-12-15*

Scanowyc Pana Prokuratorze

W załączeniu przesyłam opinię nr E-che-173/14 z przeprowadzonych badań do sprawy nr Sygn. akt Po.ŚI – 54/10, koszty za przeprowadzone czynności, dokument proforma wystawiony na podstawie kosztów oraz kartę 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).

Z pozdrowieniami

Bez załączników.

Dyrektor
Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego
Policji
[Signature]
insp. dr Waldemar KRAWCZYK

Wyk. w 2 egz.

Egz. nr 1 – adresat

Egz. nr 2 – aa

Oprac./Wyk.: dr inż. Wojciech Pawłowski tel. 22-60-159-80



Warszawa, dnia 15.12.2014 r.

L-Z4-2090/14

OPINIA nr E-che-173/14 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: 20.10.2014 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:

122 roboczogodziny

CEL OPINII:

odniesienie się, w kontekście treści opracowań, autorstwa prof. dr hab. [REDAKTED] i prof. dr hab. [REDAKTED], pt. „Opinia nr 2 na temat Opinii 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.” oraz

„Uzupełnienie opinii prywatnej nr 2 na temat Opinii 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.” oraz udzielenie odpowiedzi na następujące pytania, dotyczące przeprowadzonych badań:

- 1) czy w toku opiniowania stwierdzono wystąpienie okoliczności wskazujących na „niepoprawność” wzorców użytych w badaniach, jakie czynności powinny być podjęte w przypadku wystąpienia takich okoliczności?
- 2) jakie okoliczności, inne niż certyfikat producenta wzorca wskazują na jego „poprawność”, jakie okoliczności, mogące hipotetycznie ujawnić się w toku badań, mogłyby wskazywać na „niepoprawność wzorca”?
- 3) czy „prawidłowa” jakość wzorca jest warunkiem poprawności badań? Jak zdaniem biegłych należy zrozumieć pojęcie „prawidłowa jakość wzorca”?
- 4) czy wzorec na chromatogramach wskazanych w „opinii prywatnej” składa się z większej ilości wskazań niż wynika to z jego deklarowanego składu, jeżeli tak, to z czego może to wynikać i czy mogło mieć to wpływ na prawidłowość wyników badań oraz możliwości ich interpretacji?
- 5) czy chromatogramy zawarte na str. 3239, 3237, 3277, 3285, 3293, 3297 przekazanego pliku formatu .pdf, zawierającego kopie wydruków chromatogramów, wskazują na daleko posuniętą dekompozycję wzorca opisanego jako rdx2ng, jeżeli tak, to z czego to wynika i czy mogło mieć to wpływ na prawidłowość wyników badań oraz możliwość ich interpretacji?
- 6) czy chromatogramy uzyskane metodami GC/TEA oraz GC/ECD zaprezentowane na następujących stronach Opinii nr E-che-90/12: 2724/2725, 2728/2729, 2744/2745, 2756/2757, 2760/2761, 2784/2785 są czytelne i nadają się do interpretacji z punktu widzenia przedmiotu opiniowania, jeżeli prezentacje tych chromatogramów nie są czytelne, to czy czytelne są ich pełne zobrazowania?
- 7) czy chromatogram zaprezentowany na stronie 2788 wskazuje na fakt przeładowania kolumny? Jeżeli tak, to z czego to wynika i czy mogło mieć to wpływ na prawidłowość wyników badań oraz możliwość ich interpretacji?

DO BADAŃ PRZEKAZANO:**Material dowodowy:*****Kopie dokumentacji procesowej w postaci:***

- dokumentu pt. „Opinia prywatna nr 2 na temat Opinii 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.” z dnia 07.10.2014 roku,

- dokumentu pt. „Uzupełnienie opinii prywatnej nr 2 na temat Opinii 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.” z dnia 16.10.2014 roku,

- nośnika cyfrowego DVD+R firmy Titanium z odręcznym napisem na płytce o treści „Po.Śl 54/10 Kopia Opinia pirotechniczna” z zapisem dwóch plików o nazwach „Opinia piro dla stron.pdf” i „Opinia piro dla stron II.pdf”,

- dokumentu pt. „Komentarz na temat metody GC/TEA, funkcjonowania urządzeń wyposażonych w detektor GC/TEA, oraz wiarygodności wskazań takich urządzeń” z dnia 10.11.2014 roku.

WNIOSKI:

ad 1 i 2) Wielokrotnie powtarzane analizy wzorców stosowanych podczas badań na potrzeby opinii nie wskazywały na ich jakąkolwiek wadliwość. Przez cały okres badań stosowane wzorce zawierały wszystkie wymienione przez producenta substancje - te, które były możliwe do wykrycia zastosowanymi w CLKP technikami. W przypadku hipotetycznej sytuacji zaniku pasma chromatograficznego pochodzącego od składnika wzorca, co wskazywałoby na jego „niepoprawność” należałoby wymienić wzorzec analityczny na nowy, jednak taka sytuacja nie miała miejsca. Wszystkie wzorce były analizowane techniką GC/MS, w wyniku czego stwierdzono zgodność zarejestrowanych widm masowych z widmami charakterystycznymi dla związków deklarowanych w składzie wzorców przez ich producenta w załączonych certyfikatach.

ad 3) Wszystkie prowadzone analizy miały charakter badań jakościowych. W takich badaniach kryterium prawidłowości wzorca stanowi obecność w jego składzie substancji deklarowanych przez producenta, co jest weryfikowane faktem zarejestrowania sygnałów analitycznych pochodzących od tych substancji. Należy podkreślić, że ewentualna obecność innych substancji nie dyskwalifikuje wzorca, o ile te substancje nie zakłócają sygnałów pochodzących od związków będących przedmiotem analizy. W jakościowych badaniach chromatograficznych rola wzorca ogranicza się do stałej weryfikacji czasów retencji substancji będącej przedmiotem analizy oraz kontroli sprawności toru analitycznego aparatu (tj. dozownika, kolumny chromatograficznej i detektora).

ad 4) Liczba pasm chromatograficznych rejestrowanych w analizie roztworów wzorcowych nie musi odpowiadać liczbie związków chemicznych będących składnikami tych roztworów. Liczba ta może być mniejsza, jeżeli dana technika analityczna nie umożliwia detekcji niektórych składników wzorca (np. oktogenu lub kwasu pikrynowego w przypadku zastosowanych technik GC). W niektórych przypadkach liczba ta może być większa, co może wynikać z kilku przyczyn:

- a) zjawiska rozpadu termicznego niektórych składników wzorca zachodzącego w dozowniku chromatografu lub w kolumnie chromatografu (szczególnie dotyczy to długich kolumn 30 m),
- b) obecności zanieczyszczeń pochodzących z toru analitycznego aparatu tj. składników poprzednio analizowanej próbki, produktów degradacji kolumny chromatograficznej lub składników wymywanych z uszczelki dozownika - dotyczy to analiz wykonywanych bezpośrednio po badaniach próbek dowodowych celem weryfikacji stanu aparatury,

c) efektu rozszczepiania się sygnałów chromatograficznych poszczególnych składników wzorca na kilka sąsiadujących pasm, który może mieć miejsce w przypadku substancji lotnych (np. nitrobenzenu lub nitrotoluenów), jeżeli dana metoda analityczna była optymalizowana pod kątem wykrywania związków o niskiej lotności (np. heksogenu).

Zjawiska wymienione w punktach b) i c) odpowiadają za zwiększenie liczby pasm chromatograficznych na Rys. 1. zamieszczonym na str. 1 „Opinii prywatnej nr 2”. Efekty te, o ile zostaną rozpoznane i prawidłowo zinterpretowane przez analityka, nie stanowią przeszkody dla wyciągnięcia prawidłowych wniosków z badań.

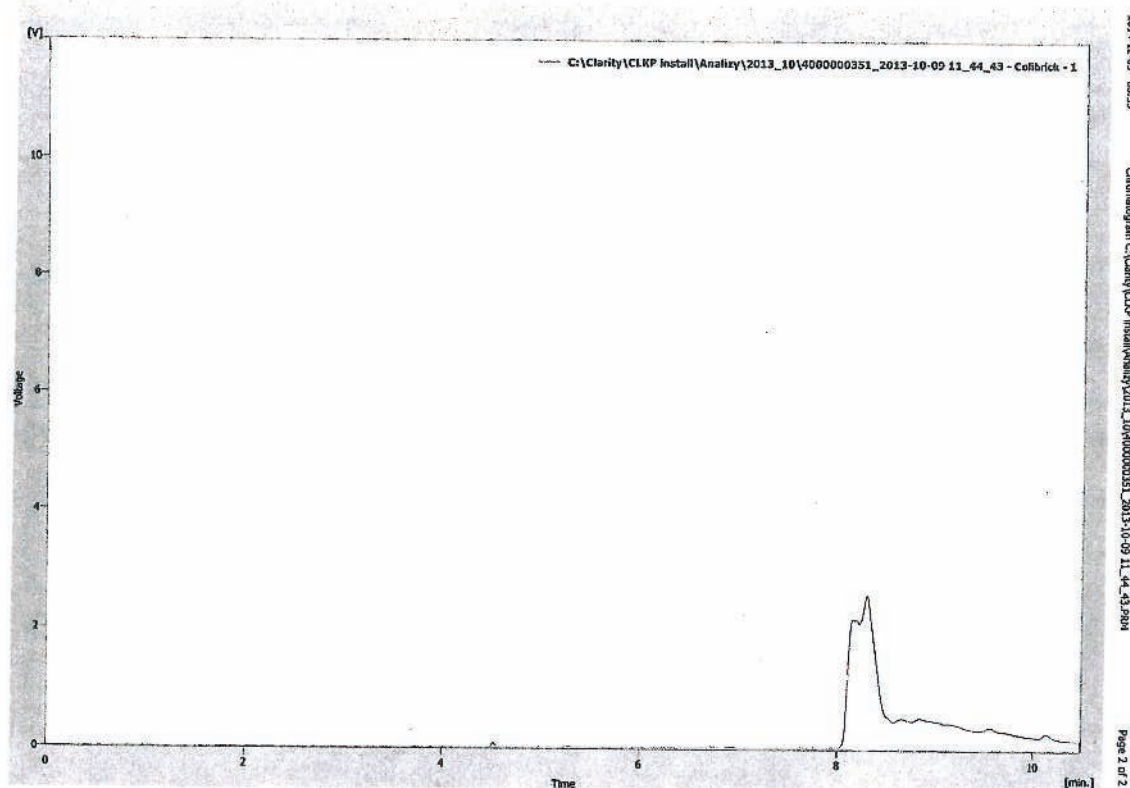
ad 5) Chromatogramy wzorca rdx2ng wykonane techniką GC/ECD zawarte na wydrukach z wymienionych stron 3273, 3277, 3285, 3293 i 3297 poza chromatogramem ze strony 3239, który jest wykonany techniką GC/MS i nie posiada nałożonego chromatogramu wzorca, wbrew pozorom nie wskazują na dekompozycję heksogenu zawartego w materiale referencyjnym. Widoczne na wydrukach liczne pasma chromatograficzne towarzyszące sygnałowi heksogenu pochodzą od składników matrycy poprzednio analizowanej próbki dowodowej, której pozostałości znajdowały się w dozowniku chromatografu. Wynika to z faktu, że roztwór tego wzorca był wykorzystywany do sprawdzania stabilności stanu toru analitycznego aparatu po wykonaniu analizy próbek dowodowych. Chromatogram wzorca zawiera sygnał od heksogenu przy niezmiennym czasie retencji, a widoczne zanieczyszczenia nie mają wpływu na prawidłowość wyników badań.

ad 6) Zaprezentowane chromatogramy na stronach 2725, 2729, 2745, 2757, 2761 i 2785 z analizy techniką GC/ECD zawierają nieliczne nieczytelne odcinki o maksymalnych długościach rzędu kilkudziesięciu sekund w ich pełnych zobrazowaniach, co jest związane z obecnością w próbkach składników matrycy powodujących silną reakcję detektora ECD. Chromatogramy uzyskane metodą GC/TEA są w pełnych zobrazowaniach czytelne i nadają się do interpretacji w całym zakresie pomiarowym. Robocze wydruki zamieszczone na wskazanych powyżej stronach nr 2724, 2728, 2744, 2756, 2760 i 2784 zostały powiększone, co spowodowało odcięcie niektórych pasm chromatograficznych.

Możliwość interpretacji wyników chromatograficznych dowodowych próbek jest zagwarantowana równoległym stosowaniem trzech metod GC z detektorami o różnej selektywności. Dzięki temu nawet w przypadku nieczytelności fragmentu chromatogramu uzyskanego jedną z tych technik

brakujące dane można uzyskać analizując chromatogramy z technik pozostałych (tak jak w powyższych przykładach dla GC/ECD i GC/TEA).

ad 7) Chromatogram wykonany techniką GC/TEA zaprezentowany na stronie 2788 pochodzi od próbki nr 4-351 i nie wskazuje na fakt przeładowania kolumny. Na Ryc. 1 poniżej przedstawiono ten chromatogram w pełnym zakresie pomiarowym detektora. Kwestie związane z możliwością błędnej interpretacji powiększonych chromatogramów, jako przeładowanych były już wyjaśniane w ramach opinii E-che-108/14.



Ryc. 1 – Chromatogram próbki nr 4-351 w pełnym zakresie pomiarowym detektora TEA.

W odniesieniu się, w kontekście treści opracowań autorstwa prof. dr hab. [REDACTED]

[REDACTED] i prof. dr hab. [REDACTED] stwierdzono:

- Na stronie 2 i 5 „Opinii prywatnej nr 2” autorzy postulują, że badania dowodowych próbek powinny zostać wykonane przy użyciu kolumny chromatograficznej o długości 30 m, co umożliwiłoby uniknięcie wielu sytuacji koelucji związków chemicznych, a w szczególności ftalanu

diizobutyli i heksogenu. Długie kolumny chromatograficzne istotnie posiadają lepszą zdolność separacyjną od używanych kolumn o długościach ok. 15 m, jednakże w analizie śladowej materiałów wybuchowych techniką GC występują kryteria dalece bardziej istotne niż zdolność separacyjna kolumny. Najważniejszym z tych kryteriów jest zminimalizowanie zjawisk termicznego rozkładu molekuł materiałów wybuchowych, co realizowane jest poprzez obniżanie temperatury dozownika, zastosowanie wysokiego przepływu gazu nośnego, a przede wszystkim stosowanie jak najkrótszych kolumn chromatograficznych. Praktyka analityczna dowodzi, że o skutecznej analizie materiałów wybuchowych, umożliwiającej wykrycie materiałów w ilościach jakie mogą pozostawać po wybuchu ładunków wybuchowych, można mówić tylko wtedy, gdy długość kolumny chromatograficznej nie przekracza ok. 15 m (w praktyce stosowane są długości od 5 do 15 m). Jako poparcie swoich tez autorzy „Opinii prywatnej nr 2” przedstawiają na Rys. 2. chromatogram „nierozłożonego wzorca RDX” zarejestrowany przy użyciu 30 m kolumny wraz z widmem masowym. Autorzy „Opinii prywatnej nr 2” nie podali stężenia analizowanego roztworu heksogenu jednak z danych zawartych na wydruku (split - 1:50) wynika, że badano roztwór o wysokim stężeniu, zatem analiza nie miała charakteru analizy śladowej. Biorąc pod uwagę długość zastosowanej przez autorów kolumny (30 m) oraz temperaturę dozownika (250°C) można mieć uzasadnione wątpliwości, czy proponowana metoda umożliwiłaby wykrycie heksogenu w stężeniu nawet rzędu 10 ng/μl. Ponadto wydaje się, że argumentacja przedstawiana przez autorów „Opinii prywatnej nr 2” jest wewnętrznie sprzeczna, gdyż na załączonym przez nich chromatogramie znajduje się nie jedno, lecz dwa dobrze wykształcone pasma chromatograficzne, zaś na poprzedniej stronie opinii autorzy sami wskazują, że liczba pasm przewyższająca liczbę składników wzorca oznacza jego rozkład i go dyskwalifikuje.

- Zgodnie z wynikami prac prowadzonych w CLKP selektywność aparatu GC z detektorem TEA względem związków zawierających grupy nitrowe w zestawieniu ze związkami organicznymi nie zawierającymi atomu azotu waha się w szerokich granicach, określonych zarówno budową związku chemicznego jak i ustawieniem parametrów urządzenia, w szczególności temperatury pirolizera. Przy zastosowanych warunkach analizy (temp. pirolizera 850°C) dobranych tak, aby uzyskać maksymalną czułość względem związków nitrowych, rzeczywista selektywność dla węglowodorów alifatycznych i ftalanów wynosi ok. 1:10 000. Nawet jeśli przyjmiemy sugerowaną przez autorów „Opinii prywatnej nr 2” wartość selektywności rzędu 1:10 000 000 oznaczającą, że ilość związku nie zawierającego atomu azotu wprowadzanego na kolumnę musi wynosić ok. 10 μg, aby detektor zarejestrował sygnał, to nie można się zgodzić, że jest to ilość nieosiągalna z powodu ograniczeń

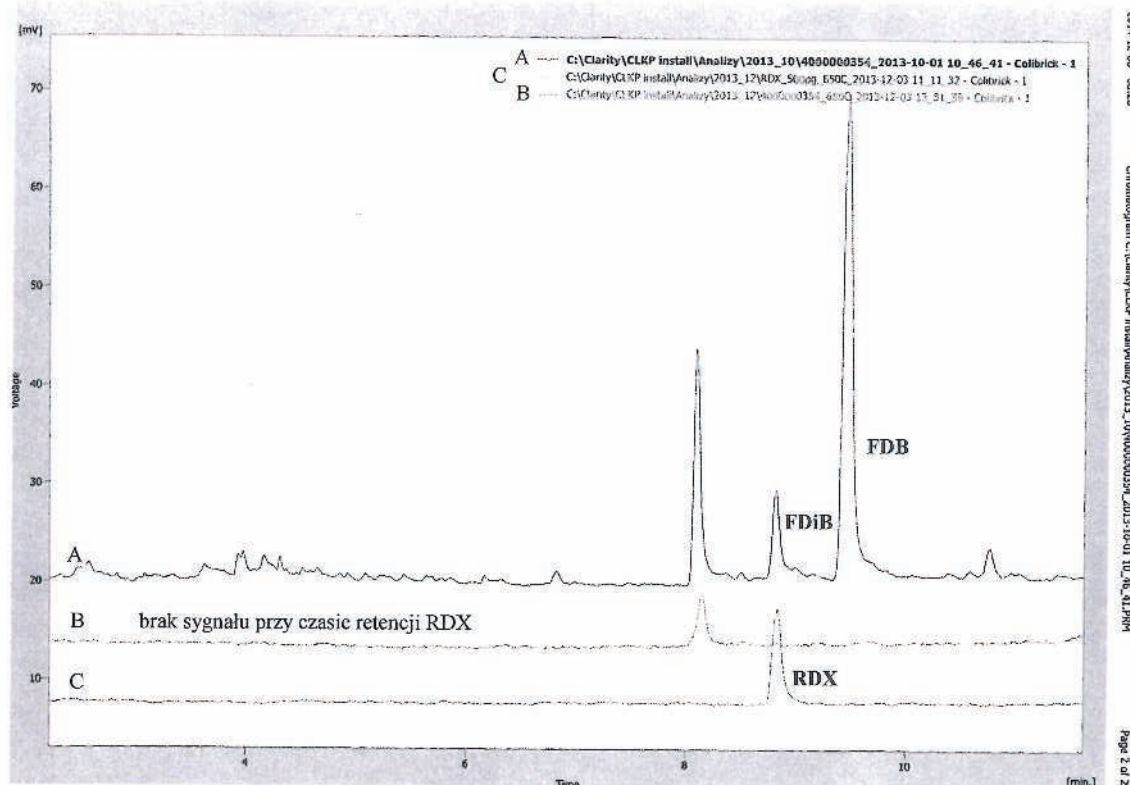
przepustowości kapilarnych kolumn chromatograficznych. Wystarczy zwrócić uwagę na fakt, że analiza każdej próbki wiąże się z wprowadzaniem na kolumnę rozpuszczalnika, będącego związkami organicznymi, w ilościach wielokrotnie większych, rzędu setek μg , co nie powoduje zagrożenia dla stabilnej pracy urządzenia.

- Autorzy w „Opinii prywatnej nr 2” na stronie 4 stwierdzili, że „Rozstrzygnięcia, czy pod sygnałami FDiB na chromatogramach z metod GC/TEA i GC/ECD kryją się również sygnały RDX nie można było dokonać metodą GC/MS, bo przy ogromnej przewodzie FDiB zarówno automat jaki i analityk w widmie MS koeluatu FDiB i RDX dostrzeże tylko widmo składnika dominującego.” Wypowiedź ta pokazuje, że według wyobrażeń autorów przy analizie śladowej techniką GC/MS analityk odczytuje widmo zarejestrowane dla danego czasu retencji i na jego podstawie wnioskuje o obecności lub braku analitu w próbce. Wyobrażenie to nie jest zgodne z prawdą i nie uwzględnia możliwości współczesnej aparatury opartej o spektrometrię mas. W analizie śladowej techniką GC/MS próbek o bogatej matrycy, z reguły nie ma ani możliwości ani potrzeby wypreparowywania widma w takiej postaci jak np. przedstawionej na rysunku 2 na str. 2 „Opinii prywatnej nr 2”, którą oprogramowanie będzie mogło automatycznie porównać z widmami bibliotecznymi. Interpretacji wyników dokonuje się przede wszystkim na podstawie chromatogramów prądów jonowych jonów charakterystycznych dla poszukiwanego związku chemicznego, a nieobecnych w widmie związków koeluujących. Brak sygnału od charakterystycznego jonu przy czasie retencji poszukiwanego związku oznacza jego nieobecność w próbce w granicach wykrywalności aparatury. Wykrycie takiego jonu oznacza konieczność analizy pozostałych charakterystycznych prądów jonowych, określenia wzajemnych proporcji sygnałów i dopiero na podstawie takich wyników można sformułować wnioski. Tym samym nawet bardzo wysokie stężenia substancji koeluujących z reguły nie mają wpływu na granice wykrywalności związków będących przedmiotem analizy.

- Na str. 6 „Opinii prywatnej nr 2” autorzy kwestionują przydatność metody HPCL/DAD do analizy próbek przygotowanych w taki sposób jak miało to miejsce w opinii E-che-90/12. Sugestia autorów, że zostanie dla nich zarejestrowana tak wielka liczba koeluujących silnych sygnałów, że uniemożliwi to interpretację wyników analizy, nie ma pokrycia z rzeczywistością w świetle wyników badań dowodowych próbek. Sytuacji takiej uniknięto właśnie dzięki zastosowaniu techniki SPE, która od wielu lat jest podstawową techniką separacyjną stosowaną przy badaniu materiałów o bardzo bogatej i złożonej matrycy.

- Jako przesłankę wskazującą na występowanie w próbkach śladów heksogenu autorzy „Opinii prywatnej nr 2” podają wyniki swoich obliczeń w oparciu o porównanie sygnałów ftalanów diizobutyli i dibutyli rejestrowanych przy użyciu aparatu GC/TEA i GC/MS. O ile przedstawiona przez nich metodyka jest w zarysie zgodna z metodyką stosowaną przez biegłych CLKP (aczkolwiek szczegółowy sposób prowadzenia obliczeń przez autorów „Opinii prywatnej nr 2” związany jest z dość dużym błędem) to nie można zgodzić się z wnioskami, że „wartość R nie jest nawet z grubsza stała, bo waha się w granica od 0,4 do 2,4”. Współczynnik ten, którego sens fizyczny przedstawiono w „Opinii prywatnej nr 2” może wskazywać na koelucję ftalanu diizobutyli z dodatkowym związkiem rejestrowanym tylko przez technikę GC/TEA. Spośród 65 próbek pobranych z foteli, dla których w technice GC/TEA zarejestrowano sygnał przy czasie retencji heksogenu, jedynie 3 wykazują wartość parametru R wyraźnie większą od 1. Dla 58 z spośród tych próbek wartość współczynnika R nie wykazuje istotnych statystycznie odchyień od 1, co oznacza brak efektu koelucji przy czasie retencji ftalanu diizobutyli. Pomimo, że wartość parametru R istotnie większa od 1 nie musi być związana ze zjawiskiem koelucji, lecz może po prostu wynikać z nieuchronnych błędów związanych z pomiarem intensywności sygnałów leżących na progu wykrywalności aparatury, to próbki wykazujące taką wartość poddawano w toku badań weryfikacji polegającej na powtórzeniu analizy GC/TEA przy temperaturze pirolizera obniżonej do 650°C. Obniżenie temperatury pirolizera zwiększa selektywność metody względem nitroamin poprzez zmniejszenie efektów pirolizy organicznych składników matrycy (np. ftalanów) generujących węglowodory nienasycone, kosztem utraty czułości dla nitrozwiązków aromatycznych. Analizy te nie wykazały obecności sygnałów chromatograficznych, które mogłyby pochodzić od heksogenu. Zilustrowano to na przykładzie próbki nr 4-354 przedstawionej na Ryc. 2 poniżej.

Warto podkreślić, że znajomość zasady działania i obsługi aparatu GC/TEA umożliwia uniknięcie skomplikowanych i pracochłonnych procedur o niezawieranej skuteczności w badaniach śladowych, takich jak proponowane na str. 5 przez autorów „Opinii prywatnej nr 2” wykorzystanie „preparatywnej chromatografii HPLC”.



Ryc. 2 - Zestawienie wyników analizy techniką GC/TEA dla próbki nr 4-354 wykonanych przy temperaturze pirolizera 850°C (A) i 650°C (B) oraz wzorca RDX przy temperaturze 650°C (C).

- Przedstawione w „Uzupełnieniu opinii prywatnej nr 2” pracochłonne wyliczenia, opracowane w postaci wykresów oraz tabel, są niestety pozbawione wartości merytorycznej. Elementarnym błędem metodologicznym, który je dyskwalifikuje jest prowadzenie szczegółowych obliczeń ilościowych w oparciu o wysokość pasma heksogenu zmierzoną na chromatogramach wzorców, które były nałożone na chromatogramy próbek dowodowych. Autorzy „Uzupełnienia opinii prywatnej nr 2” przyjęli niedopuszczalną w ilościowej, śladowej analizie chromatograficznej metodologię obliczeń wykorzystującą wzorzec zewnętrzny (to jest próbkę badaną w trakcie odrębnej analizy), który niejednokrotnie analizowany był w znacznym odstępie czasu względem analizy próbki dowodowej. Należy podkreślić, że nawet w przypadku analiz prowadzonych bezpośrednio po sobie, jedna i ta sama próbka może generować sygnały analityczne o zmiennej intensywności. Wystarczy nadmienić, że ogólnie przyjętą metodą unikania błędów w analizach ilościowych jest tzw. metoda wzorca wewnętrznego, która nie była stosowana w badaniach, gdyż miały one charakter badań jakościowych. Autorzy „Uzupełnienia opinii prywatnej nr 2” potraktowali wysokość pasma heksogenu na chromatogramach wzorców jako wartość stałą, ściśle powiązaną ze stężeniem, ignorując możliwość zmian odpowiedzi detektora wskutek statystycznego

rozrzutu nastrzykiwanych objętości roztworu oraz zmian ilości analitu na skutek procesów fizykochemicznych zachodzących w torze analitycznym, będących funkcją stanu kolumny i dozownika. Jest to założenie błędne, o czym świadczy zestawienie wyników analiz roztworu wzorcowego mix-3 o stężeniu 100 pg/μl wykonanych w czasie jednego miesiąca w trakcie realizacji opinii E-che-90/12.

Tabela 1 - Zestawienie wyników analiz roztworu wzorcowego mix-3 dla pasma heksogenu i względne odchylenie standardowe wyrażone w %.

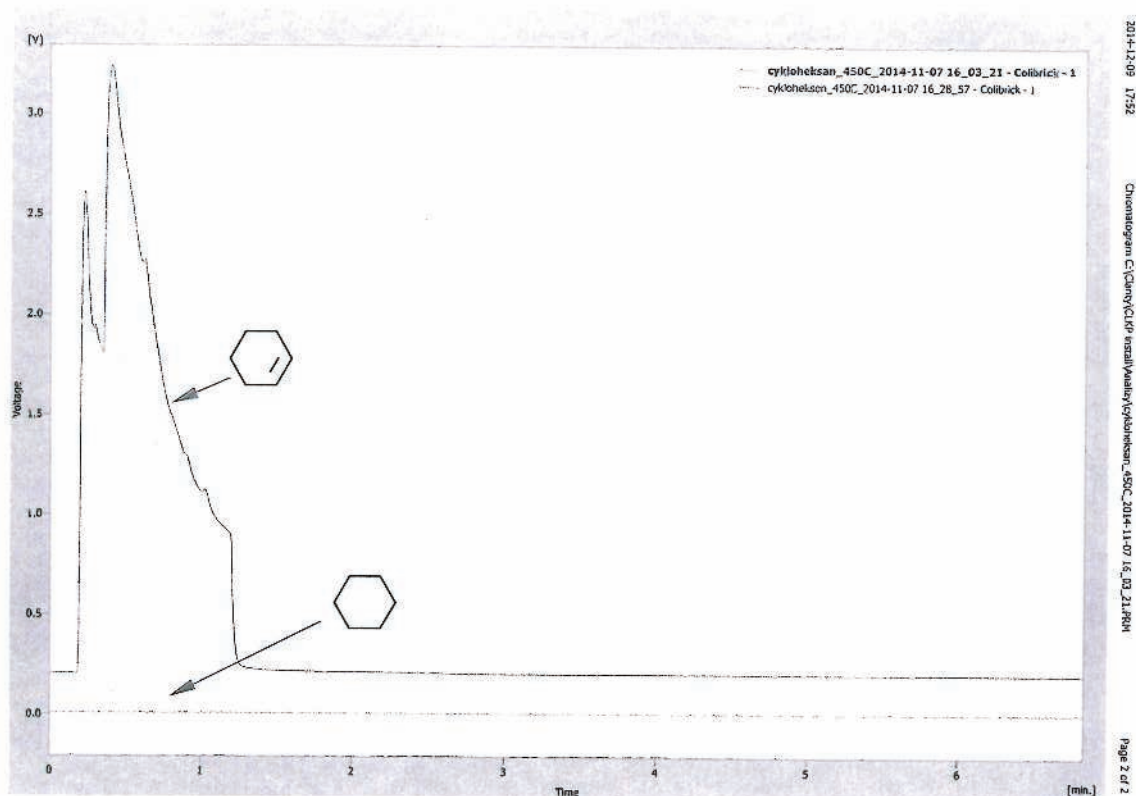
Nazwa	Wysokość pików RDX [mV]
mix-3 100pg 2013-10-31 20 56 16	5,45
mix-3 100pg 2013-10-31 13 42 28	6,22
mix-3 100pg 2013-10-31 07 58 58	7,82
mix-3 100pg 2013-10-28 16 28 53	3,39
mix-3 100pg 2013-10-28 08 24 57	1,98
mix-3 100pg 2013-10-25 15 20 17	2,7
mix-3 100pg 2013-10-25 08 14 19	3,91
mix-3 100pg 2013-10-24 07 48 38	3,76
mix-3 100pg 2013-10-23 15 18 02	4,44
mix-3 100pg 2013-10-23 08 11 59	5,24
mix-3 100pg 2013-10-22 16 46 02	5,04
mix-3 100pg 2013-10-22 09 46 34	5,13
mix-3 100pg 2013-10-22 09 16 59	4,28
mix-3 100pg 2013-10-21 15 46 26	2,43
mix-3 100pg 2013-10-21 15 10 54	4,91
mix-3 100pg 2013-10-21 08 12 14	3,88
mix-3 100pg 2013-10-18 14 26 05	4,76
mix-3 100pg 2013-10-17 15 14 19	5,83
mix-3 100pg 2013-10-11 10 44 26	4,54
mix-3 100pg 2013-10-11 09 04 06	3,31
mix-3 100pg 2013-10-11 08 34 33	4,25
mix-3 100pg 2013-10-11 08 05 24	4,03
mix-3 100pg 2013-10-10 12 27 46	6,31
mix-3 100pg 2013-10-09 13 14 16	3,24
mix-3 100pg 2013-10-08 14 49 50	2,21
mix-3 100pg 2013-10-08 07 55 47	3,2
mix-3 100pg 2013-10-04 17 07 59	8,28
mix-3 100pg 2013-10-03 16 20 05	4,02
mix-3 100pg 2013-10-02 14 33 44	7,92
mix-3 100pg 2013-10-01 21 36 09	6,8
mix-3 100pg 2013-10-01 14 11 50	7,3
	RSD = 35,8%

Wyniki przedstawione w Tabeli 1 wyraźnie pokazują, że wysokości pasm heksogenu wahają się w tak szerokich granicach, że wykorzystanie tych wielkości w obliczeniach ilościowych będzie

związane z błędami, które pozbawiają ich wyniki jakiegokolwiek sensu. Odchylenia te oczywiście nie mają znaczenia, jeżeli wzorzec jest traktowany jako źródło informacji o czasie retencji oraz szacunkowej granicy wykrywalności metody.

- Autorzy „Komentarza na temat metody GC/TEA” twierdzą, że biegli CLKP w badaniach wykorzystywali urządzenie GC/TEA w konfiguracji przeznaczonej do selektywnego wykrywania wszystkich związków zawierających azot. Biorąc pod uwagę, że azot jest jednym z podstawowych pierwiastków wchodzących w skład związków organicznych występujących w przyrodzie oraz otrzymywanych syntetycznie, stosowanie takiej konfiguracji detektora do badania próbek gleby, próbek zawierających szczątki organiczne lub jakichkolwiek innych próbek z bogatą matrycą byłoby zupełnie nieracjonalne. Błędem jest utożsamianie przez autorów „Komentarza na temat metody GC/TEA” selektywności względem związków nitrowych z selektywnością względem związków azotowych. Szczegółowy opis działania detektora TEA oraz procesów w nim zachodzących przedstawionych w „Komentarzu na temat metody GC/TEA” jest prawidłowy, jednakże nie odnosi się do aparatu stosowanego w takiej konfiguracji, w jakiej był wykorzystywany w badaniach w CLKP. Aparat stosowany w CLKP był dostosowany do selektywnego wykrywania tylko związków azotowych zawierających grupy azotanowe ($-\text{ONO}_2$), nitrowe ($-\text{NO}_2$) lub nitrozowe ($-\text{NO}$). Biegli pozostawiają bez komentarza szczegółowe opisy autorów „Opinii prywatnych” dotyczące przyczyn domniemanej niesprawności aparatu GC/TEA wykorzystywanego w trakcie badań w CLKP, które miałyby rzekomo mieć związek z zatruciem niklowego katalizatora w pirolizerze, z tej prostej przyczyny, że wykorzystywany w CLKP aparat nie zawiera takowego katalizatora w swojej konstrukcji. Do toru analitycznego użytego aparatu nie był doprowadzany dodatkowo tlen, a co za tym idzie nie zachodził tam żaden proces utleniania. Tym samym jakiegokolwiek spekulacje na ten temat są bezzasadne.

Poniżej na Ryc. 3 przedstawiono wyniki prostego eksperymentu pokazującego wpływ alkenów na pozytywnie fałszywą odpowiedź detektora TEA. Do eksperymentu użyto dwóch węglowodorów, nasyconego (cykloheksanu) i nienasyconego (cykloheksenu). Wykonano ich analizę techniką GC/TEA przy temperaturze pirolizera 450°C praktycznie wykluczającej pirolityczną degradację tych związków.



Ryc. 3 - Chromatogram wykonany techniką GC/TEA cykloheksanu i cykloheksenu dla temp. pirolizera 450°C

Widoczna na chromatogramie bardzo silna odpowiedź detektora na obecność cykloheksenu dochodząca do 3000 mV, czyli do jednej czwartej zakresu pomiarowego aparatu i jednocześnie brak jakiegokolwiek odpowiedzi w przypadku cykloheksanu stanowią kolejny dowód możliwości generowania fałszywie pozytywnych wyników przez związki nie zawierające atomu azotu, w szczególności przez węglowodory nienasycone. Podważa to kategorycznie wypowiedziane twierdzenia autorów „Opinii prywatnej”, że takie związki chemiczne nie mogą generować sygnałów w urządzeniu GC/TEA w warunkach jego normalnej eksploatacji. Wyniki eksperymentu wskazują coś wręcz przeciwnego.


- W „Komentarzu na temat metody GC/TEA” na stronie 4 autorzy dostrzegają możliwość, którą zdawali się pomijać w „Opinii prywatnej nr 2” (str. 4), to jest możliwość wykrywania sygnałów pochodzących od śladów heksogenu ukrytego w sygnałach ftalanu diizobutyli na podstawie analizy chromatogramów wybranych prądów jonowych. Twierdząc, że sygnał widoczny na niektórych chromatogramach dla prądu jonowego $m/z=46$ dowodzi obecności nitrozwiązków w próbce, autorzy pomijają fakt oczywisty dla każdego analityka zajmującego się spektrometrią mas, że

wartość m/z (w zakresie liczby całkowitej) nie określa jednoznacznie wzoru sumarycznego jonu. W szczególności jon 46 może pochodzić nie tylko od kationu NO_2^+ , ale też od kationu $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ zawierającego jeden atom węgla C^{13} występującego w widmach wielu związków organicznych. Z tego typu przyczyn wnioskowanie o obecności jakiegokolwiek związku w próbce nie może być dokonane na podstawie tylko jednego jonu. Biegli jeszcze raz podkreślają, że nie zaobserwowali jakichkolwiek sygnałów w widmach MS mogących pochodzić od heksogenu.

Biegli odrzucają w całości argumentację przedstawioną przez autorów „Opinii prywatnej” sugerującą nieprawidłowe wykonywanie badań przeprowadzonych w ramach opinii E-che-90/12 oraz obecność heksogenu lub innych, bliżej nieokreślonych materiałów wybuchowych w badanych próbkach.

PO BADANIACH PRZEKAZANO:

Bez załączników.

Biegły
Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego
Policji

mgr inż. Łukasz MATYJASEK
Świadczenia CLKV nr 0577, 0583

Biegły
Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego
Policji

dr inż. Wojciech PAŃKOWSKI
Świadczenia CLKV nr 0579, 0584

(Pieczętki i podpisy opiniujących)