

# UWAGI O OPINII CLKP W SPRAWIE BADAŃ FIZYKOCHEMICZNYCH MATERIAŁU DOWODOWEGO

Krystyna Kamińska-Trela, Sławomir Szymański

## Abstract

*In this communication a critical elucidation of two Reports of the CLKP's (Central Forensic Laboratory of the Police) analysts (Opinion nr E-che-90/12 and Opinion nr E-che-108/14) will be presented. Their reports have been devoted mainly to the chromatographic investigations of the evidentiary samples collected at the place of the crash of the Polish TU-154 M nr 101 plane with 96 victims on the board nearby Smoleńsk. The investigations have been carried out by demand of the Chief Military Prosecutor's Office. The main conclusion reached by the CLKP's analysts was that neither traces of explosive materials nor the products of their degradation were present at the place of the Smoleńsk Disaster. The present authors, specialists in various branches of organic and physical chemistry, were asked, by a plenipotentiary representing a group of Families of the Catastrophe Victims, to evaluate these official documents. Careful analysis presented in this contribution has shown that the above mentioned Reports contain numerous oversights and methodological errors. In its light the conclusions of the CLKP's report on the subject of the absence of explosives in the investigated evidentiary material cannot be considered to be reliable. Close scrutiny of the experimental material produced by the CLKP points to the possible presence of traces of hexogen in the samples taken from the remnants of seats from the plane.*

**Keywords** - the Smoleńsk Catastrophe, explosive materials, physicochemical investigations.

## Streszczenie

*Na żądanie Naczelnej Prokuratury Wojskowej, Centralne Laboratorium Kryminalistyczne Policji (CLKP) przeprowadziło badania fizyko-chemiczne, w głównej mierze metodami chromatografii, materiału dowodowego związanego z Katastrofą Smoleńską, na obecność śladów materiałów wybuchowych i produktów ich rozkładu. CLKP śladów takich nie wykryło. Autorzy niniejszego referatu, o specjalnościach w zakresie chemii organicznej i fizycznej, zostali poproszeni przez pełnomocnika prawnego grupy Rodzin Ofiar Katastrofy o ocenę raportu CLKP zawartego w dokumencie "Opinia nr E-che-90/12", z uzupełnieniami przedstawionymi w dokumencie "Opinia nr E-che-108/14". Oceniający stwierdzili, że zawiera on istotne niedopatrzenia i błędy metodologiczne. W treści referatu obserwacje te zostaną przedstawione w szczegółach. W ich świetle konkluzje raportu CLKP na temat nieobecności materiałów wybuchowych w badanym materiale dowodowym tracą podstawę. Krytyczna analiza materiału doświadczalnego wytworzonego przez CLKP wskazuje możliwą obecność śladów heksogenu w próbkach pobranych z pozostałości foteli samolotowych.*

**Słowa kluczowe** – Katastrofa Smoleńska, materiały wybuchowe, badania fizykochemiczne

## 1. WSTĘP

Okoliczności, które spowodowały przeszło dwuletnie opóźnienie w podjęciu badań miejsca Katastrofy Smoleńskiej pod kątem ewentualnych śladów materiałów wybuchowych, nie są przedmiotem dyskusji w niniejszym opracowaniu. Należy tylko podkreślić, że upływ czasu wpływa niekorzystnie na możliwość jednoznacznego określenia, czy elementy wraku samolotu noszą ślady materiałów wybuchowych. Niemniej, badania wstępne szczątków wraku samolotu, a zwłaszcza elementów foteli lotniczych, przeprowadzone po upływie przeszło dwóch lat od zdarzenia za pomocą polowych detektorów materiałów wybuchowych wykazały liczne przypadki pozytywne. Po przewiezieniu do Polski, pobrane na miejscu zdarzenia próbki materiału dowodowego zostały na żądanie Naczelnej Prokuratury Wojskowej poddane badaniom fizykochemicznym w Centralnym Laboratorium Kryminalistycznym Policji (CLKP). Głównym celem badań było zweryfikowanie prawidłowości wskazań detektorów polowych użytych na miejscu zdarzenia. Wyniki badań zostały przekazane Prokuraturze Wojskowej jako dokument o nazwie „Opinia nr E-che-90/12”, którego część opisowa, nie zawierająca danych eksperymentalnych, została ujawniona [1]. Dodatkowe wyjaśnienia związane z przedmiotem opinii podano w dokumencie w całości jawnym p.t. Opinia nr E-che-108/14 [2].

Autorzy niniejszego opracowania są profesorami nauk chemicznych specjalizującymi się w dziedzinach, w których różne warianty wspomnianych metod fizykochemicznych są szeroko stosowane. Jako specjaliści o takim profilu zostaliśmy przez prawnego przedstawiciela grupy Rodzin Ofiar Katastrofy poproszeni o ocenę Opinii nr E-che-90/12. Drugi z wymienionych wyżej dokumentów, tzn. Opinia E-che-108/14 [2], CLKP opracowało w odpowiedzi na nasze zarzuty sformułowane odnośnie do opinii pierwszej w naszej opinii z dnia 5.06.2014 [3]. Niniejsze opracowanie dotyczy obu wymienionych dokumentów wytworzonych w CLKP i zawiera treści zawarte w naszych kolejnych opiniach prywatnych przedstawionych Prokuraturze Wojskowej.

W prowadzonych przez CLKP badaniach próbek dających się przeprowadzić w stan roztworu, co dotyczy ogromnej większości pobranego materiału dowodowego, podstawą były metody chromatograficzne, a ściślej dwa ich warianty - chromatografia gazowa GC i chromatografia cieczowa HPLC (High Performance Liquid Chromatography). W metodzie GC zastosowano trzy

1) Prof. dr hab. inż. Krystyna Kamińska-Trela (e-mail: kkt@icho.edu.pl)

2) Prof. dr hab. Sławomir Szymański (e-mail: szymanskiaw@gmail.com)

rodzaje detektorów: TEA (Thermal Energy Analyzer), MS (Mass Spectrometer) i ECD (Electron Capture Detector). W chromatografii cieczowej zastosowano detektor UV/VIS o nazwie DAD (Diode Array Detector). Autorzy raportu CLKP przyjęli, że aby można było stwierdzić obecność śladów danego materiału wybuchowego, musiałby on zostać wykryty wszystkimi czterema metodami.

W kontekście przyjętej przez CLKP metodologii na podkreślenie zasługuje fakt, że wymienione metody różnią się czułością. Fakt ten jest o tyle istotny, że przy podjęciu badań materiału dowodowego po upływie ponad dwóch lat od momentu katastrofy należało liczyć się z tym, że ewentualne ślady materiałów wybuchowych będą nikle nawet na tle standardów kryminalistycznej analizy śladów. Przyjęta zasada zgodności wskazań wszystkich czterech metod zdaje się nie uwzględniać tej szczególnej okoliczności.

Dwie z użytych metod, a mianowicie GC/TEA i GC/MS, zasługują na szczególne wyróżnienie. Pierwsza jest metodą wysoce selektywną i pozwala na wykrywanie **wyłącznie** związków zawierających atomy azotu, bądź, w wyspecjalizowanych odpowiednio wariantach, pochodnych nitrowych /azotanowych i/lub nitrozowych [2]. Wzrost ukierunkowanej selektywności jest szczególnie istotny, gdyż wszystkie poszukiwane związki zawierają grupy nitrowe lub azotanowe, a ich ślady ewentualnie obecne w materiale dowodowym mogą być zdominowane przez inne, nie zawierające azotu substancje. Wyniki otrzymane metodą GC/TEA można zinterpretować wstępnie poprzez porównanie czasów retencji poszczególnych substancji wykrytych w próbce z czasami retencji substancji wzorcowych badanych tym samym urządzeniem. Pełna identyfikacja wykrytych substancji wymaga zastosowania dodatkowych metod. Jednakże ogromną zaletą metody GC/TEA (nie wykorzystaną przez CLKP) jest możliwość precyzyjnego wyselekcjonowania do dalszych badań tylko takich próbek, dla których zaobserwowano sygnały o czasach retencji zbliżonych z czasami retencji substancji wzorcowych.

Druga z wymienionych metod - GC/MS - jest z kolei całkowicie nieselektywna. Za jej pomocą można natomiast zarejestrować widmo masowe dowolnego związku organicznego, które jest jakby jego „odciskiem palca”. Niestety, w odniesieniu do „azotowych” związków wybuchowych metoda GC/MS jest zdecydowanie mniej czuła niż GC/TEA. Zarówno gdy mierzy całkowity prąd jonowy (TIC – total ion current) jak też gdy pracuje w oparciu o rejestrację prądu jonu o konkretnej, zadanej wartości stosunku masy do ładunku  $m/z$  (tryb SIM – single ion monitoring). Z kolei jej zaletą jest możliwość równoległej rejestracji prądów kilku różnych jonów, co podnosi jej skuteczność diagnostyczną.

Selektywność dwóch pozostałych metod jest ograniczona. Metoda GC/ECD pozwala na wykrywanie wyłącznie związków zawierających atomy lub ugrupowania elektrofilowe i oryginalnie została zaprojektowana do analizy związków zawierających chlorowce. W odniesieniu do „azotowych” materiałów wybuchowych odznacza się ona czułością podobną do GC/TEA, ale jest zdecydowanie mniej selektywna. W przypadku metody HPLC/DAD badane związki muszą zawierać odpowiednie chromofory - ugrupowania wykazujące absorpcję w zakresie nadfioletu.

Dla zobrazowania osiągalnego poziomu czułości w detekcji materiałów wybuchowych wystarczy wspomnieć,

że najczulsza z wymienionych metod – GC/TEA – jest w stanie dać czytelny sygnał, jeśli badany związek opuszczający kolumnę dotrze do detektora w ciągu kilku sekund w ilości zaledwie kilkudziesięciu pikogramów.

Pytanie, na ile egzemplarz urządzenia TEA stosowany w CLKP dotrzymywał standardów niemal nieskończonej selektywności charakteryzującej urządzenia tego typu (por. [4, 5, 6, 7]) ma absolutnie kluczowe znaczenie dla prawdziwości bądź fałszywości ostatecznych wniosków sformułowanych przez CLKP. Materiał doświadczalny zaprezentowany w Opinii nr E-che-90/12 CLKP uznaje za wystarczającą podstawę dla jednoznacznej konkluzji o braku śladów materiałów wybuchowych w pobranym materiale dowodowym. Autorzy niniejszego opracowania są przeciwnego zdania, albowiem w zastosowanej przez CLKP metodzie badawczej wystąpił wielce niefortunny zbieg okoliczności, któremu autorzy wzmiankowanej Opinii nie poświęcili dostatecznej uwagi. Mianowicie, we wszystkich trzech metodach GC czas retencji wzorcowego heksogenu, jednego z środków wybuchowych których ewentualna obecność w materiale dowodowym była przedmiotem zainteresowania CLKP, pokrywał się z czasem retencji ftalanu diizobutyli (FDiB) występującego głównie w próbkach pobranych z foteli. Heksogen, oznaczany często skrótem RDX, jest jednym z najsilniejszych środków wybuchowych o znaczeniu militarnym. Z kolei ftalan, włącznie z FDiB, to substancje masowo wytwarzane i szeroko stosowane we współczesnej chemii użytkowej i jako takie są wszechobecne.

W niniejszym opracowaniu uwagę skoncentrowaliśmy na wynikach dwóch metod - GC/TEA i GC/MS. Nasza analiza będzie dotyczyła prawie wyłącznie chromatogramów otrzymanych tymi dwiema metodami.

## 2. OGÓLNE UWAGI O RAPORCIE CLKP

Z miejsca Katastrofy Smoleńskiej analitycy z CLKP pobrali, a następnie przebadali metodami chromatograficznymi około 700 próbek. Twierdzą, iż ustalili chemiczną tożsamość kilkudziesięciu substancji obecnych w próbkach jako składniki tzw. matrycy, która to nazwa oznacza wszelki materiał zawarty w próbkach, a nie będący przedmiotem poszukiwań analitycznych. Kilkanaście wykrytych substancji takich jak węglowodory, krezole i wspomniany już FDiB oraz jego izomer - ftalan di-*n*-butyli (FDB) - nie zawiera azotu w odpowiednich strukturach molekularnych. W matrycy znaleziono ponadto związki, które wprawdzie zawierają grupy nitrowe,  $-NO_2$ , ale nie są materiałami wybuchowymi, ani metabolitami tychże.

W częściowej interpretacji wyników metody GC/TEA sygnały chromatograficzne zostały w licznych przypadkach przypisane związkom nie zawierającym atomów azotu. Procedura identyfikacji sygnałów zarejestrowanych tą metodą nie została w tekście Opinii E-che-90/12 skomentowana ani jednym słowem. Nie zamieszczenie jakiegokolwiek komentarza w tej sprawie było posunięciem zdumiewającym. Zgodnie z dostępnymi danymi literaturowymi i informacjami podanymi na stronach WWW producenta [4 ÷ 7], detektor TEA został zaprojektowany do wykrywania wyłącznie związków zawierających azot, w tym (w wyspecjalizowanych wariantach urządzenia) azot w postaci grup nitrowych, azotanowych lub nitrozowych. Producent podaje, iż czułość detektora w odniesieniu do

związków nie zawierających atomów azotu powinna być od sześciu do siedmiu rzędów wielkości mniejsza. Jak już wspomniano, oznaczałoby to praktycznie nieskończoną selektywność urządzenia. W literaturze fachowej włączając najnowszą brak doniesień o zaobserwowanych przypadkach niedotrzymywania wymienionych standardów selektywności. Wyjątek stanowi jedna pozycja literaturowa sprzed dwudziestu lat [8], w której problem był jedynie wzmiankowany, a w której niezidentyfikowane sygnały TEA otrzymano dla próbek pobranych z miejsca po bombardowaniu. A zatem, pobrany materiał mógł zawierać różnorakie związki azotowe.

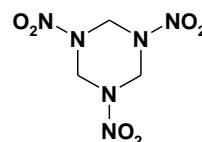
W dokumencie E-che-108/14 [2] analitycy z CLKP wyjaśniają, iż zaobserwowaną przez siebie drastyczną degradację selektywności detektora TEA pominęli milczeniem jako sprawę ogólnie znaną wśród specjalistów analizy śladów. Mimo dogłębnej kwerendy literaturowej i dociekań przeprowadzonych za pośrednictwem kontaktów prywatnych, autorzy niniejszego opracowania nie zdołali uzyskać potwierdzenia tej opinii. Spotkali się natomiast ze zdaniem przeciwnym, tj. potwierdzeniem literaturowych opinii o doskonałej selektywności detektora TEA, gdy chodzi o substancje spoza przewidzianego przez konstruktora obszaru zastosowań przyrządu.

We wzmiankowanym już uzupełnieniu E-che-108/14 raportu podstawowego zespół CLKP przedstawił własne pomiary wykonane metodą GC/TEA dla mieszaniny ftalanów (FDiB, ftalan izobutyłu, *n*-butyłu oraz FDB) oraz innych związków nie zawierających azotu. Dla ftalanów wyniki zostały zaprezentowane na rys. 7 na str. 15 cytowanego dokumentu [2]. Wysokości przedstawionych tam sygnałów TEA podane w jednostkach wyjściowego sygnału fotopowielacza wchodzącego w skład urządzenia wynoszą ok. 4 mV dla FDiB i 16 mV dla FDB. Są to wartości współmierne z tymi, które analitycy CLKP obserwowali dla najczęściej stosowanej przez nich wzorcowej mieszaniny materiałów wybuchowych o kryptonimie mix3-100 pg, gdzie każda z dwudziestu substancji wzorcowych występuje w stężeniu 100 pg/μL. Stężenia ftalanów, dla których w omawianym eksperymencie otrzymano sygnały TEA analitycy określili jako „wysokie” [2]. Gdyby dosłownie zinterpretować akronim użyty do opisanego użytego roztworu mieszaniny ftalanów (patrz rys. 7 na str. 15 Opinii nr E-che 108/14 [2]), określenie „wysokie” należałoby odnieść do stężenia uzyskanego przez pięciokrotne rozcieńczenie acetonitrylem mieszaniny czystych ftalanów (w normalnych warunkach występujących jako ciecze). Oznaczałoby to jednak potwierdzenie wysokiej selektywności urządzenia TEA zgodnej z deklaracją producenta, bo mielibyśmy przypadek, że sygnał TEA substancji obojętnej uzyskano dla stężenia ok. milion razy większego, niż wykrywalne stężenia związków nitrowych. Spekulacje te są pochodną wielce niefortunnej, skrajnej wstrzemięźliwości autorów omawianych raportów CLKP w ujawnianiu informacji mogących rzucić bliższe światło na wartość merytoryczną ich argumentacji. Nawet jeśli omawiane stężenia ftalanów nie były aż tak wysokie, sytuacja pozostaje nadal niezrozumiała. Mianowicie, z szerokości sygnałów ftalanów przedstawionych na cytowanym rysunku, około 7 s, można wnioskować, że użyte stężenia musiały być znacznie wyższe niż te występujące w badanych w CLKP próbkach materiału dowodowego. Wynika to z faktu, iż w danych uzyskanych dla materiału dowodowego sygnały GC/TEA przypisywane

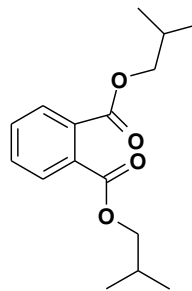
ftalanom są z reguły około dwukrotnie węższe, a przy tym częstokroć o wiele bardziej intensywne (nawet kilkadziesiąt razy), niż te na omawianym rysunku. Mniejsza szerokość sygnału z reguły oznacza mniejsze stężenie substancji (choć dla małych stężeń szerokość zwykle ulega stabilizacji). Jest zagadką, dlaczego w analizach próbek dowodowych wyraźnie niższe stężenia ftalanów miałyby generować znacznie bardziej spektakularne efekty przełamania selektywności detektora TEA. Na podstawie tych dodatkowo ujawnionych przez CLKP danych trudno uznać, iż wcześniejsze przypisania licznych, czasami bardzo intensywnych sygnałów na chromatogramach GC/TEA ftalanom, były w pełni uzasadnione.

W tej sytuacji dla próbek, w których stwierdzono obecność FDiB, przydatność wszystkich trzech metod GC stała się problematyczna, gdy trzeba było orzekać o obecności lub nieobecności heksogenu. Liczba takich próbek wynosi około 100, a pochodzą one głównie z materiału pokryć bądź metalowych elementów foteli i zostały przygotowane jako ekstrakty z pobranych wycinków lub wymazów.

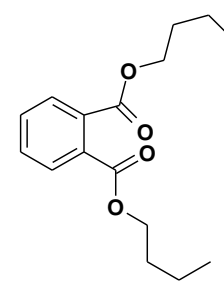
Metoda czwarta - HPLC/DAD - odznacza się stosunkowo małą czułością w odniesieniu do heksogenu, gdyż związek ten nie zawierający układu sprzężonych wiązań wielokrotnych słabo absorbuje światło w dostępnym zakresie widma UV (por. Rys. 1).



1,3,5-trinitro-1,3,5-triazyna (hexogen, RDX)



ftalan diizobutyłu (FDiB)



ftalan dibutyłu (FDB)

Rys. 1. Struktury heksogenu i ftalanów di-izobutyłu i di-*n*-butyłu (atomy C i H zaznaczono schematycznie).

Analitycy z CLKP zaniechali rozwiązań powszechnie stosowanych w takich przypadkach koelucji (patrz niżej), a mimo to wydali orzeczenie o nieobecności heksogenu w próbkach, w których metoda GC/TEA rejestruje sygnał o czasie retencji tej substancji.

W przypadkach uporczywej koincydencji czasów retencji w laboratoriach analizy śladów są stosowane stosunkowo proste i niekosztowne procedury dodatkowe. Jedną z nich polega na zastosowaniu kolumny chromatograficznej o zmiennej polarności (kolumny komplementarnej), co skutkowałoby zróżnicowaniem koincydujących czasów retencji. Na sformułowaną przez nas w ten sposób sugestię rozwiązywania problemu odnośnie do koincydencji FDiB oraz

RDX, analitycy z CLKP odpowiedzieli, że zmiana kolumny mogłaby doprowadzić do powstania innych koincydencji, a ponadto kolejność czasów retencji wzorcowych materiałów wybuchowych mogłaby ulec zmianie [2]. Trudno uznać tę odpowiedź za merytorycznie zasadną, bo zalecana przez nas zmiana kolumny miałaby na celu jedynie usunięcie koincydencji FDiB oraz RDX dla próbek, dla których brak przesłanek na temat występowania materiałów wybuchowych innych niż RDX. Innym narzucającym się rozwiązaniem jest eliminacja z matrycy składnika przeszkadzającego (w tym przypadku FDiB) za pomocą rozmaitych wariantów chromatografii cieczowej. W warunkach chromatografii cieczowej czasami retencji sterują inne czynniki niż w metodach GC. Jak wykazemy niżej, w odpowiednio dobranych warunkach chromatografii cieczowej czasy retencji FDiB oraz RDX różnią się drastycznie, co daje możliwość łatwej eliminacji FDiB z matrycy. Z niezrozumiałych powodów CLKP nie skorzystało również i z tego rozwiązania. Do problemu tego jeszcze wrócimy.

### 3. PRZESŁANKI OBECNOŚCI HEKSOGENU (RDX) W MATERIALE DOWODOWYM

W poniższej dyskusji kwestionowane jest twierdzenie analityków z CLKP, jakoby sygnały o czasie retencji RDX rejestrowane metodą GC/TEA miały pochodzić wyłącznie od FDiB. Rozważony będzie zestaw 77 próbek pobranych z foteli samolotu TU 154M nr 101. Całkowita liczba tych ostatnich wynosi 225, a ich sygnatury mają postać numeru porządkowego (272 do 496) poprzedzonego cyfrą 4. Rozważany poniżej zestaw zawiera wszystkie takie próbki z foteli, dla których można było jednoznacznie określić następujące dane:

- wartość TIC w maksimum sygnału FDiB na chromatogramie GC/MS,
- wysokość sygnału przypisywanego FDiB na chromatogramie GC/TEA,
- wartość TIC maksimum sygnału FDB na chromatogramie GC/MS,
- wysokość sygnału przypisywanego FDB na chromatogramie GC/TEA.

Parametry (a) i (c) wyznaczono z wysokości odpowiednich sygnałów na chromatogramach GC/MS. Wyrażono je w arbitralnych jednostkach oznaczanych dalej a.u. (arbitrary unit) stosowanych w spektroskopii MS; zakres skali osi rzędnych, mierzony w jednostkach a.u., podawany jest zwyczajowo w prawym górnym rogu wykresów GC/MS. Parametry stanowią miary stężenia odpowiednio FDiB oraz FDB w badanej próbce. Należy pamiętać, że przelicznik omawianego parametru (tj. wartości TIC w maksimum sygnału) na stężenie molowe jest różny dla różnych substancji obecnych w tej samej próbce. Przelicznik ten zależy m.in. od potencjałów jonizacji poszczególnych substancji. Należy podkreślić, że przy ewentualnej obecności RDX w próbce wkład tego związku do wartości TIC obserwowanej przy czasie retencji FDiB byłby zanedbywalny. Jest tak dlatego, że ewentualna obecność RDX w ilości porównywalnej z FDiB powinna objawić się intensywnym sygnałem SIM jonu o stosunku  $m/z = 46$ , co nie ma miejsca. Podkreślić jednak należy, że sygnał taki, choć o małej intensywności, występuje w wielu próbkach z foteli przy czasie retencji RDX i FDiB. Fakt ten może wskazywać na obecność RDX w badanym materiale

dowodowym, ale w stężeniach znikomych w porównaniu ze stężeniem FDiB. W tym aspekcie jednoznaczna interpretacja materiału eksperymentalnego wytworzonego w CLKP nie jest możliwa z uwagi na częste przypadki dominacji sygnałów SIM jonu o  $m/z = 46$  przy czasach retencji innych niż czas RDX.

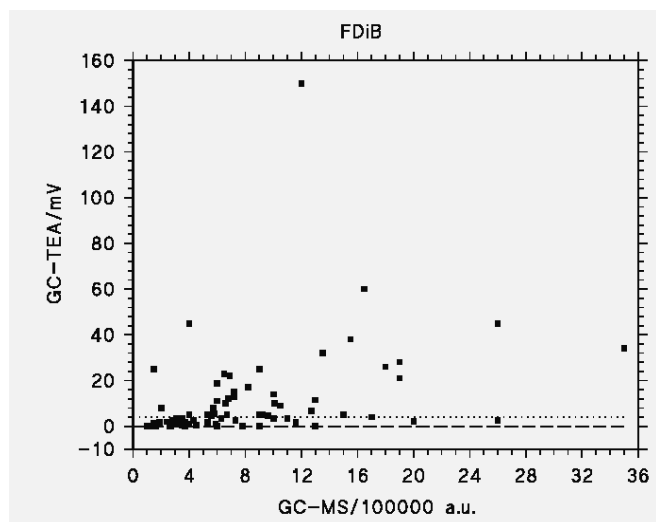
Parametry (b) i (d), tj. wysokości określonych pików na chromatogramach GC/TEA, wyrażane są w dwóch rodzajach jednostek, a mianowicie w miliwoltach (mV) oraz w jednostkach wysokości wzorcowego sygnału RDX na chromatogramie GC/TEA wspomnianej już mieszaniny o kryptonimie mix3-100pg. Ten ostatni parametr jest odczytywany z wykresu chromatogramu wzorców użytego jako referencja dla danych uzyskanych dla próbki badanej, przedstawionych względem tej samej osi rzędnych co wykres referencyjny. W nielicznych przypadkach CLKP stosowało mieszaninę wzorcową o pięciokrotnie większym stężeniu. Wysokość interesującego sygnału wyznaczaliśmy wówczas w jednostkach równych 20 % wysokości sygnału wzorcowego RDX. FDB nie ulega koelucji z żadną z substancji wzorcowych. Dane dla tego związku dyskutowane są dlatego, że jego sygnały występujące na chromatogramach otrzymanych metodami GC używane były przez analityków z CLKP jako wzorce wewnętrzne w stosowanych przez nich schematach wnioskowania. W paru przypadkach wysokość sygnału przypisywanego FDB na wykresach GC/TEA była oszacowana poprzez ekstrapolację przedstawionej graficznie części sygnału poza zakres ujęty na wykresie. Szacujemy, że popełnione przy tym błędy nie przekraczają 10% wielkości mierzonej. Pokażemy dalej, że użycie sygnału FDB (tj., w przypadku metody GC/TEA, sygnału przypisywanego temu związkowi) jako referencji mogło być źródłem istotnych błędów.

W tym miejscu czytelnikowi nie obeznanemu z procedurami chemicznej analizy instrumentalnej roztworów mieszanin substancji należy się dodatkowe wyjaśnienie. Porcje badanej mieszaniny, które mają być użyte jako materiał wsadowy w poszczególnych metodach analitycznych, pobiera się z tego samego roztworu macierzystego. Przyjmijmy na chwilę wyidealizowany model analiz chromatograficznych z użyciem najbardziej nas tu interesujących metod GC. Załóżmy przy tym, że każda metoda pracuje w swoim zakresie liniowym. W takich warunkach każda z metod generuje sygnały danej substancji o intensywnościach proporcjonalnych do stężeń molowych tej substancji w odpowiednich roztworach macierzystych. Jak już wyżej wspomniano przy omawianiu intensywności sygnałów w metodzie GC/MS, odnośny współczynnik proporcjonalności jest specyficzny zarówno dla metody jak i dla substancji. Niemniej, w rozpatrywanych warunkach idealnych intensywności sygnałów otrzymywanych dwiema różnymi metodami dla tej samej substancji w różnych próbkach będą do siebie ściśle proporcjonalne. W prawidłowo zarejestrowanych chromatogramach sygnały danej substancji mają zbliżoną szerokość połówkową. W związku z tym intensywność sygnału jest dobrze oddana przez jego wysokość maksymalną.

Po tych wyjaśnieniach przystępujemy do interpretacji danych (a) i (b) dotyczących FDiB, zebranych w Tab. 1 i danych (c) i (d) dla FDB, zestawionych w Tab. 2. (patrz Dodatek). W komunikacie ustnym wygłoszonym w trakcie III Konferencji Smoleńskiej przedstawiono wstępną interpretację mniej liczego zbioru danych, w której

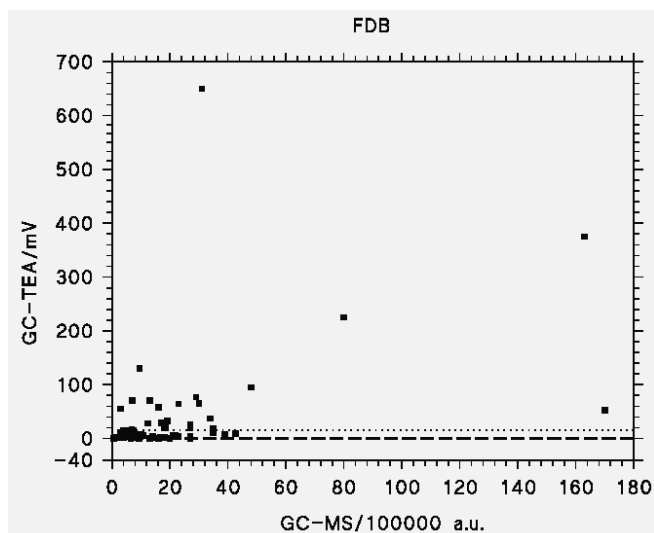
intensywności sygnałów zmierzonych metodą GC/TEA podawano w jednostkach wysokości referencyjnego sygnału RDX. Miernik taki zastosowano dla zwiększenia poglądowych walorów prezentacji ustnej. Obecnie zbiór danych jest około trzykrotnie liczniejszy, a interesująca nas intensywność sygnałów wyrażona jest dodatkowo w miliwoltach. Należy podkreślić, że wstępne wnioski sformułowane w wygłoszonym komunikacie uzyskały pełne potwierdzenie na drodze dokładniejszej analizy przedstawionej poniżej. Zgodność wniosków wynika z faktu, że obie wspomniane miary intensywności sygnałów TEA wykazują wystarczającą w omawianym kontekście korelację. Dla danych w kolumnach 3 i 4 Tab. 1 współczynnik korelacji wynosi 0,82, a dla odpowiednich danych z Tab. 2 aż 0,93. Różnica wynika najprawdopodobniej z faktu, że dane z Tab. 1 są obciążone nieco większymi błędami samego odczytu wysokości sygnałów z chromatogramów GC/TEA niż dane z Tab. 2. Z sygnałów przypisywanych FDB i FDiB te pierwsze są z reguły znacznie silniejsze niż drugie i jako takie są mniej podatne na zniekształcenia szumem.

Gdyby twierdzenie analityków z CLKP, że parametry (a) i (b) dotyczyły tego samego związku, a mianowicie FDiB było prawdziwe, należałoby spodziewać się wystąpienia pewnej korelacji pomiędzy tymi wielkościami nawet przy uwzględnieniu faktu, że eksperymenty GC nie są idealnie powtarzalne na poziomie ilościowym. Podobnej korelacji należałoby oczekiwać dla FDB. Jednakże już pobieżna analiza danych przedstawionych w kolumnach 2 i 3 Tab. 1 wskazuje na całkowity brak korelacji intensywności sygnału FDiB w danych GC/MS z intensywnością sygnału przy czasie retencji FDiB (oraz RDX) w pomiarach GC/TEA. Współczynnik korelacji wynosi zaledwie 0,35. Dla FDB (dane w kolumnach 2 i 3 Tab. 2) współczynnik korelacji jest nieco wyższy - 0,45, ale nadal daleki od wartości wskazujących uchwytą współzależność porównywanych wielkości. Omawiane dane dla FDiB są w postaci graficznej przedstawione na Rys. 2, a dla FDB na Rys. 3.

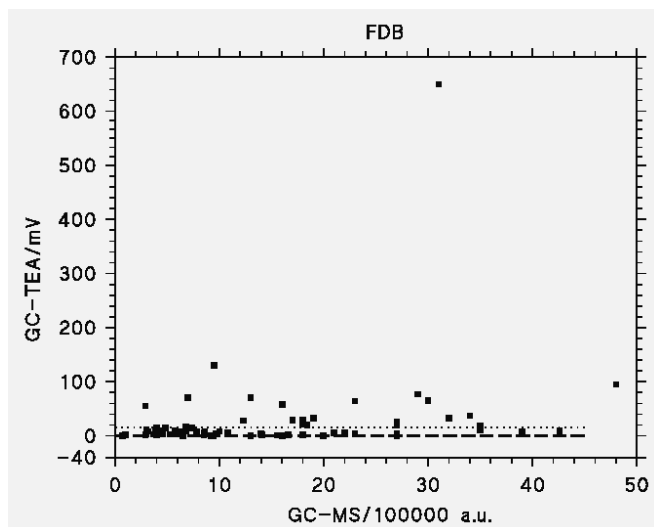


Rys. 2. Graficzne przedstawienie danych z kolumn 2 (oś odciętych) i 3 (oś rzędnych) Tab. 1. Linia przerywana zaznacza punkty o rzędnej 0 pochodzące od próbek, dla których metodą GC/TEA nie wykryto sygnału przypisywanego FDiB, mimo występowania sygnału FDiB na chromatogramie GC/MS. Najsilniejszy sygnał bez odpowiednika w GC/TEA ma amplitudę ok. 1 300 000 a.u. (próbka 4-450). Linia kropkowana oznacza wysokość sygnału FDiB zarejestrowaną w

eksperymentcie dokumentującym upośledzenie selektywności detektora TEA względem ftalanów [2].



Rys. 3. Graficzne przedstawienie danych z kolumn 2 (oś odciętych) i 3 (oś rzędnych) Tab. 2. Linia przerywana zaznacza punkty o rzędnej 0 pochodzące od próbek, dla których metodą GC/TEA nie wykryto sygnału przypisywanego FDB, mimo występowania sygnału FDB na chromatogramie GC/MS. Najsilniejszy sygnał bez odpowiednika w GC/TEA ma amplitudę około 2 700 000 a.u. (próbka 4-381). Linia kropkowana oznacza wysokość sygnału FDB zarejestrowaną w eksperymencie dokumentującym upośledzenie selektywności detektora TEA względem ftalanów [2].



Rys. 4. Fragment Rys. 3 otrzymany przez pominięcie danych dla trzech próbek o największych odczytach, 4-329, 4-397 i 4-495 (odpowiednie rzędne przewyższają 50 mV).

Rys. 4 przedstawia dane dla FDB z pominięciem trzech próbek, których uwzględnienie na Rys. 3 powoduje efekt skali zmniejszający czytelność wykresu.

Na wszystkich rysunkach zaznaczono wysokości sygnałów ftalanów zarejestrowane w eksperymencie mającym wykazać upośledzoną selektywność detektora TEA.[2] Dane mają charakter wyłącznie orientacyjny, bo dotyczą sygnałów stosunkowo szerokich, co omawiano wyżej. Wszystkie rozpatrywane sygnały próbek uwzględnionych w Tab. 1 i Tab. 2 mają intensywności co najmniej trzykrotnie przewyższające poziom szumów, a zatem zilustrowanego na Rys. 2 ÷ Rys. 4 rozrzutu punktów nie można wyjaśnić po prostu błędami odczytu wysokości pików na chromatogramach. Mimo niskiej wartości

liczbowej współczynnika korelacji dla FDB można jednak wśród chaotycznych fluktuacji dostrzec pewien porządek przejawiany przez znaczną, bo liczącą około 50 próbek część danych. Dla próbek tych pomiary GC/TEA dają względnie niewielkie wartości, porównywalne z tą, którą otrzymano w omawianym wyżej eksperymencie zilustrowanym na rys. 7 w Opinii nr E-che 108/14.[2] Te umiarkowane wartości są niezależne od intensywności sygnału FDB otrzymanego metodą GC/MS w szerokim zakresie zmian tej ostatniej. Za niską wartość współczynnika korelacji odpowiadałyby więc te próbki, dla których sygnały GC/TEA przypisywane FDB wielokrotnie przewyższają średnią ze wspomnianych wartości „umiarkowanych”. Dla FDiB podobna klasyfikacja intensywności sygnałów jest również możliwa, choć frakcja próbek dających sygnały o „umiarkowanych” wysokościach jest wyraźnie mniejsza niż w przypadku FDB.

Powstaje pytanie, czy obserwowane odchylenia od wartości „umiarkowanych” można wytłumaczyć ogólnie znanym faktem słabej powtarzalności analiz GC na poziomie ilościowym. Jeśli tak, to nie byłoby podstaw do podważania interpretacji CLKP, według której rozpatrywane sygnały na chromatogramach GC/TEA pochodzą wyłącznie od FDiB i FDB.

Jednakże już sam fakt, że odchylenia te są wyłącznie w jedną stronę, ku wartościom wysokim, stawia tę interpretację pod znakiem zapytania. Obserwowane odchylenia w górę można wyjaśnić jako pochodzące od śladowych domieszek jakichś związków zawierających azot, które nie dają obserwowalnego wkładu do sygnałów GC/MS natomiast są silnie preferowane w metodzie GC/TEA. Z uwagi na to, że czas retencji jednego z tych związków jest tożsamy ze wspólnym czasem retencji FDiB i RDX, reguła brzytwy Ockhama nakazuje przyjąć hipotezę, że związkiem tym jest właśnie RDX. Ten wyraźny trop został całkowicie zlekceważony przez analityków z CLKP.

Jeśli badane próbki faktycznie zawierają RDX oraz jakiś inny śladowo obecny związek azotowy ulegający koelucji z FDB, to wspomniane współczynniki korelacji mają sens jedynie jako syntetyczne mierniki odchylenia zbioru punktów od prostej. Nie można im natomiast nadawać interpretacji statystycznej. Gdyby jednak racja była po stronie CLKP, to statystyczna analiza danych miałaby sens, bo zwykle fluktuacje ilościowych wyników analiz GC można uważać za zjawiska statystyczne. Wykażemy poniżej, że założenie statystycznego charakteru efektów uwidocznionych na Rys. 2 ÷ Rys. 4 nie da się utrzymać, co jest kolejnym argumentem podważającym ustalenia raportów CLKP.

Wyobrażenie o skali niepowtarzalności na poziomie ilościowym analiz GC prowadzonych w CLKP można uzyskać przez rozważania fluktuacji amplitud sygnału wzorca, np. RDX, w kolejnych pomiarach wzorcowej mieszaniny mix3-100pg metodą GC/TEA. Dane GC/TEA dla próbek wymienionych w Tab. 1 i Tab. 2 uzyskane danego dnia były porównywane z danymi dla wymienionej mieszaniny wzorcowej uzyskanymi na ogół tego samego dnia. Do porównań użyto w sumie 24 chromatogramów GC/TEA wspomnianej mieszaniny wzorcowej zmierzonych w okresie 8 tygodni. W danych wzorcowych amplituda sygnału RDX fluktuuje pomiędzy 0,8 a 8 mV z wartością średnią 5,25 mV i odchyleniem standardowym (średnim błędem średniej) 2,10 mV stanowiącym 40 % średniej. Można przyjąć, że za obserwowany rozrzut odpowiadają w przeważającej mierze moduły kolumny chromatograficznej i

urządzenia podawczego, a niedoskonałość detektora jest pomijalna. Jest naturalnym założyc, że dla dowolnej substancji rejestrowanej przez użyty detektor, np. MS, występującej w stężeniu mieszczącym się w zakresie jego liniowej charakterystyki, rozrzut wyników pomiarów próbek pobranych z tego samego roztworu macierzystego będzie również wynosił ok. 40 % amplitudy średniej. W takim przypadku iloraz amplitud sygnałów otrzymywanych dla danej substancji dwiema metodami, przy różnych jej stężeniach, powinien charakteryzować się błędem względnym o wartości ok. 57 %, tj.  $\sqrt{2} \times 40\%$ . Jest to prosta konsekwencja praw kumulacji i przenoszenia się błędów zastosowanego do ilorazu zmiennych losowych. Tymczasem wartość średnia stosunku amplitud sygnału przypisywanego FDiB w danych GC/TEA i sygnału FDiB w danych GC/MS (odpowiednio, kolumny 3 i 2 Tab. 1), 1,43 mV/100000 a.u., występuje z oszacowanym błędem standardowym 2,68 mV/10<sup>5</sup> a.u., tj. standardowym błędem względnym wynoszącym 187 % średniej. Tak drastyczne przekroczenie spodziewanej wielkości błędu stanowi kolejny argument na rzecz hipotezy, że sygnał TEA przypisywany FDiB może w licznych przypadkach zawierać znaczący, a nawet dominujący udział RDX.

Analogiczne wartości dla FDB otrzymane z danych w kolumnach 3 i 2 Tab. 2 wynoszą 1,93 ± 3,62 mV/10<sup>5</sup> a.u. oraz 188 %. Dane te świadczą również o śladowych domieszkach co najmniej jednej niezidentyfikowanej pochodnej azotowej koeluuującej z FDB występujących w różnych próbkach w zmiennych ilościach. Okoliczność ta ma istotne znaczenie, bo sygnał na chromatogramach GC/TEA przypisywany FDB był przez analityków z CLKP używany jako wzorzec wewnętrzny dla oceny ewentualnych śladów RDX. Konsekwencje tego błędnego założenia przedyskutujemy niżej. Racje specjalistów z CLKP można by częściowo obronić tylko wówczas, gdyby się okazało, że ściśle podobieństwo oszacowanych wyżej błędów względnych dla FDiB oraz FDB (odpowiednio, 187 i 188 %), jest wynikiem ścisłej liniowej korelacji pomiędzy omawianymi stosunkami intensywności dla FDiB oraz FDB. Na Rys. 5 przedstawiono wykres relacji pomiędzy wartościami tych stosunków dla wszystkich omawianych 77 próbek, a na Rys. 6 pominięto dane dla 4 próbek, aby zredukować efekt skali. Z obu wykresów widać, że znaczna liczba punktów nie wpasowuje się w ogólny liniowy trend, który jest silnie wzmocniony obecnością 3 izolowanych punktów w prawej górnej części wykresu na Rys. 5 (wspl. korelacji 0,90). Jeśli pominać te punkty oraz jeszcze jeden izolowany punkt o rzędnej 0 i odciętej 10 mV/10<sup>5</sup> a.u., ograniczając się do zbioru przedstawionego na Rys. 6, to wartość współczynnika korelacji spada do 0,80 (a przy zachowaniu tego ostatniego punktu aż do 0,52, z czego widać, jak bardzo złudna może być ta miara porządku). Jak można zobaczyć na Rys. 6 nawet przy stosunkowo wysokim współczynniku korelacji znaczna liczba punktów daleko odbiega od prostej opisującej trend.

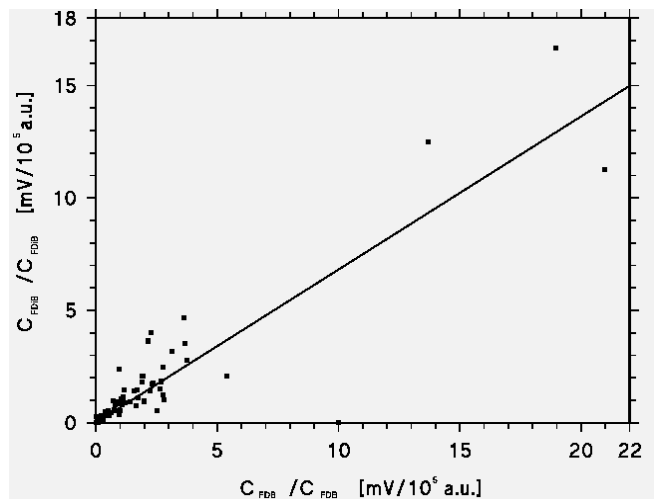
Gdyby istotnie sygnały na wykresach GC/TEA pochodziły wyłącznie od ftalanów, taki trend musiałby się znacznie wyraźniej rysować, albowiem na dyskutowanym wykresie efekty niepowtarzalnej pracy kolumn GC są zniwelowane. Wynika to z faktu, że (bezwymiarowe) stosunki rzędnych do odciętych,

$$R = \frac{(C_{FDiB})_{TEA} / (C_{FDiB})_{MS}}{(C_{FDB})_{TEA} / (C_{FDB})_{MS}}, \quad (1)$$

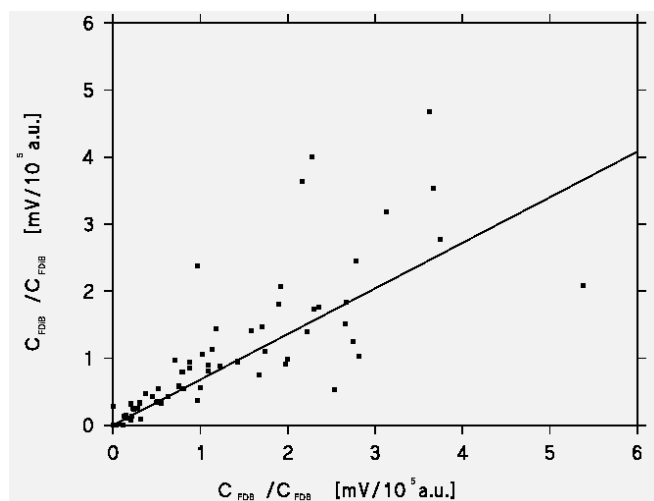
można przedstawić w następującej, równoważnej postaci

$$R = \frac{(C_{FDiB} / C_{FDB})_{TEA}}{(C_{FDiB} / C_{FDB})_{MS}}, \quad (2)$$

gdzie w liczniku i mianowniku występują stosunki wielkości mierzonych w tym samym eksperymencie, odpowiednio GC/TEA i GC/MS.



**Rys. 5.** Relacja pomiędzy stosunkami intensywności w danych GC/TEA i GC/MS dla FDiB i związków z nim koeluujących (oś rzędnych) oraz FDB i związków z nim koeluujących (oś odciętych). Punkt o rzędnej 0 i odciętej 10 mV/10<sup>5</sup> a.u. dotyczy próbki 4-290. Prosta regresji liniowej przechodząca przez początek układu współrzędnych ma współczynnik nachylenia 0,68.



**Rys. 6.** Fragment Rys. 5 otrzymany przez pominięcie danych dla czterech próbek.

Uściślając, niepowtarzalność analiz GC na poziomie ilościowym nie będzie mieć wpływu na wartość  $R$ , jeżeli tylko:

- A) w kolejnych analizach GC próbek pobieranych z tego samego roztworu macierzystego ewentualne fluktuacje bezwzględnych intensywności sygnałów nie będą istotnie naruszać intensywności względnych.

Jeśli ponadto

- B) w obu metodach sygnały pochodzą od tej samej pary związków,

to punkty na Rys. 5 i Rys. 6 będą układać się w miarę ściśle wzdłuż prostej przechodzącej przez początek układu współrzędnych, a zatem wartość  $R$  dla różnych próbek będzie z dobrym przybliżeniem stała.

Warunek A jest zwykle dobrze spełniony. Stanowi on punkt wyjścia dla ilościowych badań GC z użyciem wzorca wewnętrznego. W swojej argumentacji analitycy z CLKP używają w sposób istotny właśnie parametru  $R$  traktując FDB jako wzorec wewnętrzny. Przyjęli jako oczywistość, że jeśli na chromatogramie GC/MS występuje sygnał FDB, wówczas sygnał pojawiający się na chromatogramie GC/TEA przy czasie retencji FDB pochodzi w całości od tego związku. Przyjęli ponadto bez żadnego uzasadnienia, że dla każdej pary metod GC wartość  $R$  jest taka sama, bliska 1. Na tej podstawie mogli wykluczyć wkład RDX do sygnałów GC/TEA i GC/ECD występujących przy czasie retencji RDX, jeśli intensywności tych sygnałów względem wzorca, tj. sygnału przypisywanego FDB, były z grubsza takie same jak w danych uzyskanych metodą GC/MS.

W świetle danych przedstawionych w niniejszym opracowaniu w podstawach powyższej argumentacji można dostrzec dwojaki błąd. Po pierwsze, występujące incydentalnie przypadki gdzie  $R \approx 1$  przyjęto za regułę. Po drugie, bezpodstawnie założono, że sygnał przypisywany FDB pochodzi tylko od tego związku. Może to być prawdziwe dla GC/MS, ale już nie dla GC/TEA, jak wykazaliśmy wyżej. Błędy te skutkowały przeoczeniem licznych przesłanek występowania śladów RDX w materiale dowodowym.

Z danych w Tab. 1 i Tab. 2 wartości  $R$  można wyliczyć dla 68 próbek (dla pozostałych występuje zero w mianowniku). Wartości te oscylują w szerokim przedziale od 0 do 2,5, gdzie wartość 0 odpowiada przypadkom, w których metoda GC/MS rejestruje sygnały obu ftalanów, a GC/TEA tylko sygnał przypisywany FDB. Średnia  $\langle R \rangle$  z wartości  $R$  wynosi 0,81, a błąd standardowy 0,41, tj. powyżej 50 % średniej. Z uwagi na to, że wartości  $R$  nie są obciążone błędami niepowtarzalności analiz GC (bez względu na naturę wzorca, o ile spełniony jest warunek A), jest to błąd bardzo duży. Użycie wartości  $R$  dla uzasadnienia nieobecności RDX w tak licznych próbkach było całkowicie bezpodstawne.

Na Rys. 5 i Rys. 6 zaznaczono prostą regresji liniowej przechodzącą przez początek układu współrzędnych. Jej współczynnik nachylenia wynosi 0,68. Z oglądu rozrzutu punktów na Rys. 5 i Rys. 6 względem tej prostej nie wynika, aby miał on charakter losowy. Rozrzut wyraźnie rośnie w miarę oddalania się od początku układu współrzędnych. Dane na rysunkach sugerują, że w przypadku wielu próbek wkład do sygnałów na chromatogramach GC/TEA dają nieujawnione związki dostrzegalne dla detektora TEA nawet gdy występują w ilościach śladowych. Punkty leżące pod prostą regresji mogą reprezentować próbki, w których z FDB koeluuje jakaś niezidentyfikowana pochodna azotowa występująca w ilościach śladowych. Z kolei śladów RDX można upatrywać głównie dla (licznych) próbek, punkty dotyczące których leżą powyżej prostej regresji. Jednakże szczególna uwaga należy się próbkom 4-408, 4-446 i 4-473, które są reprezentowane przez punkty w prawym górnym rogu wykresu na Rys. 5. Bez względu na to, jak punkty te są usytuowane względem głównego trendu, należałoby wyjaśnić przyczynę ich osobliwego charakteru, albowiem dla wymienionych próbek sygnały GC/TEA przy wspólnym czasie retencji RDX i FDiB są wyjątkowo silne. Z uwagi na

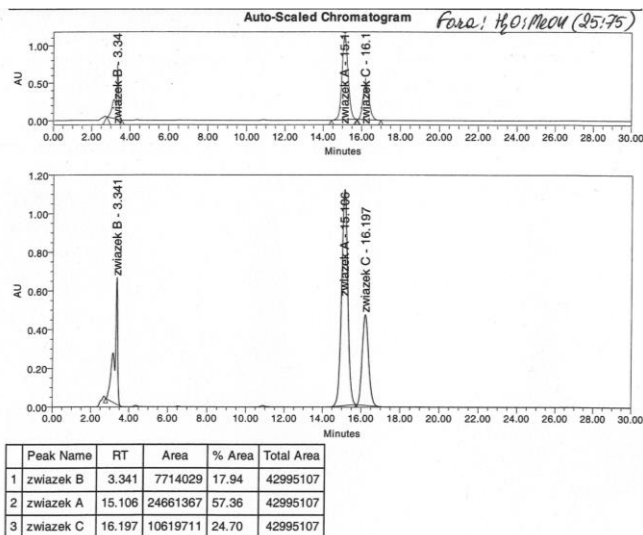
to, że spora część chromatogramów GC/TEA jest nieczytelna, nie można wykluczyć, że w przebadanym materiale dowodowym przypadków takich jest więcej.

Analizując dokładniej dane z Tab. 1 i Tab. 2 można ujawnić co najmniej 7 próbek, dla których przy czasie retencji wspólnym dla FDiB oraz RDX oraz przy czasie retencji FDB detektor TEA nie zanotował sygnału powyżej poziomu szumów, podczas gdy intensywne sygnały tych substancji były obecne na chromatogramach GC/MS. Ta obserwacja może mieć istotne znaczenie dla oceny prawidłowości pracy urządzenia TEA, bo dla wielu próbek o znacznie mniej intensywnych sygnałach FDiB i FDB w danych GC/MS detektor TEA zarejestrował silne sygnały przy wspomnianych czasach retencji. Powstaje pytanie, czy przyczyną takiego stanu rzeczy może być omawiany już wyżej mankament chromatografii gazowej, a mianowicie niepowtarzalność intensywności sygnałów danej substancji przy wielokrotnym badaniu tej samej próbki. Gdyby tak było, to mielibyśmy do czynienia z absolutnie skrajnymi przypadkami niepowtarzalności – włącznie z możliwością całkowitego przeoczenia substancji – mimo iż w badanych próbkach jest ona najprawdopodobniej obecna w ilościach znacznie powyżej progu wykrywalności detektorem TEA. Bardziej prawdopodobne wydaje się jednak, że tylko dla tych nielicznych próbek można mieć pewność nieobecności heksogenu. Wbrew ponawianym twierdzeniom analityków z CLKP, dla próbek, które w pomiarach GC/TEA wykazują wyraźny sygnał przy wspólnym czasie retencji FDiB oraz RDX, pewności takiej nie ma.

#### 4. METODY OCZYSZCZENIA MATRYCY: PROPOZYCJE

Ponownie podkreślamy, że autorzy raportu CLKP nie podjęli żadnych prób oczyszczenia matrycy badanych próbek dowodowych z najbardziej niepożądanego zanieczyszczenia, jakim jest FDiB, którego występowanie w matrycy wyklucza poprawną konkluzję o obecności bądź nieobecności śladów RDX w badanym materiale. Zaniechanie takiego kroku jest o tyle niezrozumiałe, że rozdzielenie tych dwóch związków można bez trudu dokonać posługując się np. preparatywną chromatografią ciekłą lub chromatografią cienkowarstwową. Różnica w czasach retencji tych dwóch związków w chromatografii ciekłej (na aparacie wyposażonym w kolumnę o parametrach bardzo zbliżonych do parametrów kolumny, którą posługiwali się analitycy CLKP w badaniach jakościowych) wynosi aż 12 min, co zostało zaprezentowane na Rys. 7.

Nadmieniamy w tym miejscu, że dla skutecznej eliminacji zanieczyszczenia nie trzeba dysponować detektorem zdolnym zarejestrować również substancję poszukiwaną, w naszym przypadku RDX, obecną ewentualnie w ilościach śladowych. Wystarczy, aby użyta metoda detekcji pozwalała określić frakcję zawierającą substancję przeszkadzającą, tj. FDiB w naszym przypadku, gdyż frakcja pozostała będzie, po ewentualnym zatężeniu, podlegać ponownym badaniom z użyciem np. tych samych metod, które zastosowano do próbek z matrycą nieoczyszczoną. Dla próbek oczyszczonych z ftalanów nie tylko metoda GC/TEA, ale również nieselektywna, lecz bardzo czuła metoda GC/ECD odzyskałaby pełny potencjał diagnostyczny. Z niezrozumiałych powodów, CLKP nie skorzystało z tego rozwiązania.



Rys. 7. Wykonany przez autorów rozdział mieszaniny heksogenu (związek B), ftalanu di-izobutyłu (związek A) i ftalanu di-*n*-butyłu (związek C) za pomocą metody HPLC.

## 5. WNIOSKI

Ocena wyników dotychczas przeprowadzonych przez CLKP badań, przedstawiona Prokuraturze Wojskowej w naszych dwóch opiniach prywatnych i dwóch dodatkowych komentarzach, 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. Niniejsze opracowanie jest podsumowaniem, a w pewnych aspektach - rozszerzeniem - naszej argumentacji przedstawionej we wspomnianych dokumentach. Wobec faktu, że przesłanki wskazujące na obecność heksogenu zostały źle zinterpretowane, bądź bezzasadnie zignorowane przez analityków z CLKP, autorzy niniejszego opracowania podtrzymują wniosek, iż konieczne jest wykonanie ponownych badań fizykochemicznych wspomnianego materiału w celu prawidłowego ustalenia stanu faktycznego.



DODATEK

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

Próbka	GC/MS	GC/TEA	
	C <sub>FDiB</sub> /10 <sup>5</sup> a.u.	C <sub>FDiB</sub> /mV	h/h <sub>RDX_100pg</sub>
4-277	15,0	5,0	3,4
4-278	18,0	26,0	3,1
4-279	9,2	5,0	0,6
4-281	6,5	23,0	2,8
4-287	2,0	8,0	0,3
4-288	3,1	3,5	0,7
4-289	3,7	0	0
4-290	1,0	0	0
4-293	8,2	17,0	3,7
4-295	35,0	34,0	4,5
4-296	9,0	5,0	0,6
4-297	13,5	32,0	4,0
4-309	5,7	8,0	1,7
4-313	15,5	38,0	10,5
4-315	6,6	10,0	2,5
4-322	6,0	11,0	3,2
4-327	2,8	2,5	0,5
4-328	3,2	3,4	0,6
4-329	26,0	45,0	5,5
4-335	16,5	60,0	18,0
4-338	5,3	1,5	0,5
4-339	9,6	4,5	1,3
4-341	10,5	9,0	2,5
4-342	6,3	3,4	1,0
4-346	7,2	13,0	4,0
4-349	10,1	10,0	4,5
4-352	9,0	25,0	12,0
4-353	4,3	2,5	0,4
4-356	5,6	4,5	0,7
4-358	3,3	1,2	0,2
4-359	5,9	0,8	0,3
4-367	6,9	22,0	6,7
4-369	5,8	5,3	0,7
4-376	6,7	5,0	1,7
4-377	1,6	0	0
4-380	9,0	0,2	0,1
4-381	9,0	0	0
4-388	5,3	5,0	2,0
4-389	10,0	3,4	0,7
4-391	12,7	6,7	1,6
4-392	11,6	1,6	0,3
4-393	7,8	0	0
4-395	1,9	1,8	0,2
4-397	3,0	1,0	0,1
4-399	2,6	0	0
4-408	1,5	25,0	3,0
4-409	26,0	2,5	0,8
4-412	6,0	18,7	2,5
4-413	3,7	1,6	0,3
4-421	7,3	2,6	0,4
4-422	2,4	1,9	0,5
4-423	5,3	1,8	0,4
4-424	4,5	0,5	0,1
4-426	6,8	12,0	5,5
4-428	11,0	3,5	0,4
4-445	10,0	14,0	1,7
4-446	12,0	150,0	19,0
4-449	13,0	0	0
4-450	13,0	0	0
4-456	7,2	15,0	8,0
4-467	4,0	1,0	0,2
4-469	4,0	1,0	0,3
4-470	1,6	0	0

Tab. 1. c.d.

Próbka	GC/MS	GC/TEA	
	C <sub>FDiB</sub> /10 <sup>5</sup> a.u.	C <sub>FDiB</sub> /mV	h/h <sub>RDX_100pg</sub>
4-471	2,7	0	0
4-473	4,0	45,0	4,0
4-475	6,0	0	0
4-478	3,5	0,5	0,1
4-479	19,0	21,0	2,5
4-483	4,0	5,0	2,5
4-484	13,0	11,5	3,5
4-485	19,0	28,0	15,5
4-490	1,5	1,2	0,2
4-491	1,3	0,1	0,2
4-492	17,0	4,0	0,5
4-494	20,0	2,0	0,6
4-495	3,5	3,6	0,6
4-496	3,5	1,5	0,2

Tab. 2. Odpowiednik Tab. 1, z danymi dla ftalanu dibutyłu (FDB).

Próbka	GC/MS	GC/TEA	
	C <sub>FDiB</sub> /10 <sup>5</sup> a.u.	C <sub>FDiB</sub> /mV	h/h <sub>RDX_100pg</sub>
4-277	10,8	6,0	3,7
4-278	6,8	8,0	1,0
4-279	3,7	3,0	0,4
4-281	3,0	11,0	1,3
4-287	12,3	28,0	1,3
4-288	6,2	7,0	1,3
4-289	13,0	0	0
4-290	7,0	70,0	13,0
4-293	3,9	7,5	1,3
4-295	8,5	6,0	0,7
4-296	3,0	3,0	0,4
4-297	7,8	7,5	0,8
4-309	5,7	9,0	1,9
4-313	23,0	64,0	15,9
4-315	29,0	77,0	7,7
4-322	3,0	8,0	2,4
4-327	18,4	20,0	4,0
4-328	32,0	32,7	6,0
4-329	163,0	375,0	70,0
4-335	30,0	65,0	19,5
4-338	0,7	0	0
4-339	4,0	1,5	0,3
4-341	4,0	3,5	1,0
4-342	2,9	1,5	0,5
4-346	7,4	14,0	4,3
4-349	1,0	2,0	1,0
4-352	4,0	15,0	7,0
4-353	27,0	20,3	3,3
4-356	34,0	37,0	5,4
4-358	27,0	26,0	2,6
4-359	42,6	9,0	3,0
4-367	4,8	15,0	4,5
4-369	48,0	95,0	13,5
4-376	18,0	30,0	11,0
4-377	6,5	0	0
4-380	15,5	1,0	0,3
4-381	27,0	0	0
4-388	8,6	7,5	3,0
4-389	35,0	18,8	5,5
4-391	3,2	8,1	1,9
4-392	16,6	2,0	0,4
4-393	9,4	0	0
4-395	5,9	8,4	1,1
4-397	170,0	52,0	8,2
4-399	9,2	0	0
4-408	2,9	55,0	6,0
4-409	35,0	11,0	1,5

Tab. 2. c.d.

Próbka	GC/MS	GC/TEA	
	C <sub>FDIB</sub> /10 <sup>5</sup> a.u.	C <sub>FDIB</sub> /mV	h/h <sub>RDX 100pg</sub>
4-412	16,0	58,0	7,0
4-413	4,6	2,9	0,5
4-421	9,7	4,9	0,8
4-422	3,7	2,9	0,7
4-423	5,3	2,6	0,6
4-424	14,1	2,0	0,3
4-426	6,8	16,0	7,5
4-428	39,0	8,0	1,0
4-445	4,5	10,0	1,0
4-446	9,5	130,0	17,0
4-449	20,0	0	0
4-450	16,0	0	0
4-456	13,0	70,0	37
4-467	14,0	4,0	0,8
4-469	22,0	5,0	0,7
4-470	13,0	0,5	0,2
4-471	18,0	2,0	0,4
4-473	31,0	650,0	81,0
4-475	19,9	0	0
4-478	23,0	3,5	0,8
4-479	19,0	33,0	4,0
4-483	4,0	11,0	5,0
4-484	18,0	22,0	6,0
4-485	17,0	29,0	16,0
4-490	10,0	8,0	1,3
4-491	8,5	1,7	0,3
4-492	21,0	5,0	0,7
4-494	27,0	4,0	1,2
4-495	80,0	225,0	40,0
4-496	7,8	3,5	0,5

## Literatura cytowana

- [1] Opinia nr E-che 90/12.
- [2] Opinia nr E-che 108/14, [www.npw.gov.pl](http://www.npw.gov.pl).
- [3] K. Kamieńska-Trela, S. Szymański, Opinia prywatna z dnia 5.06. 2014, [www.npw.gov.pl](http://www.npw.gov.pl).
- [4] A. Crowson, M.S. Beardah, Development of an LC/MS method for the trace analysis of hexamethylene-triperoxidediamine (HMTD), *Analyst* **126** (2001) 1689.
- [5] 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 (TEA<sup>TM</sup>), *Chromatographia*, **16** (1982) 354.
- [6] A.M. Jimenez, M.J. Navas, Chemiluminescence detection systems for the analysis of explosives, *Journal of Hazardous Materials*, **106A** (2004) 1–8.
- [7] Broszura informacyjna firmy Ellutia, dystrybutora detektorów TEA serii 800, [www.Ellutia.com](http://www.Ellutia.com).
- [8] P. Kolla, Gas-Chromatography, Liquid-Chromatography and Ion Chromatography Adapted to the Trace Analysis of Explosives, *Journal of Chromatography A*, **674** (1994) 309-318.