

Grzegorz Zadora

Badania porównawcze okruchów szkła

Wprowadzenie

Zadania, które stoją przed biegłym dokonującym analizy próbek szkła zależą od wielkości fragmentów dostarczonych do analizy. W przypadku większych kawałków (np. fragmentów kloszy reflektorów samochodowych, kawałków szyb okiennych) w pierwszej kolejności rozpatruje się możliwość przeprowadzenia *badania mechanoskopijnych*, tj. stwierdzenia, czy zabezpieczony kawałek dowodowy można dopasować do fragmentów obiektu porównawczego, a więc dokonać identyfikacji indywidualnej przedmiotu. Dopiero gdy powyższe badania nie dają rezultatu, przystępuje się do badań fizykochemicznych. Od badań tych odstępuje się w przypadku gdy na podstawie badań mechanoskopijnych ustalone zostanie iż odłamki szkła dowodowego i porównawczego stanowiły przed stłuczeniem jedną całość.

Niemniej jednak większość fragmentów szkła dowodowego znajdowana jest na odzieży, zarówno ofiar, jak też sprawców przestępstw i są to na ogół fragmenty szkła o rozmiarze liniowym nie przekraczającym 0,5 mm. Ze względu na rozmiary tych drobin nie ma możliwości przeprowadzenia badań mechanoskopijnych.

Jednym z najważniejszych zadań analizy okruchów szkła jest analiza porównawcza. Mamy z nią do czynienia gdy oprócz próbki dowodowej dostępna do badań jest też próbka porównawcza, tj. fragment(y) szkła zabezpieczone z obiektu szklanego rozbitego na miejscu zdarzenia. Analiza porównawcza ma na celu udzielenie odpowiedzi na pytanie: *Czy porównywane próbki mogą pochodzić z tego samego obiektu?* W przypadku drobnych okruchów szkła odpowiedź na tak postawione pytanie jest możliwa na podstawie danych o składzie pierwiastkowym, jak też danych o współczynniku załamania światła okruchów szkła.

Materiał badawczy – szkło

Szkło jest ciałem stałym, podobnie jak wiele innych substancji powszechnego użytku – np. sól kuchenna, której głównym składnikiem jest chlorek sodu (NaCl), przy czym szkło jest przykładem ciała bezpostaciowego, a chlorek sodu ciał stałych o budowie krystalicznej. Na czym polega różnica? Ciała stałe o budowie krystalicznej zbudowane są z tzw. komórek

elementarnych (o rozmiarach rzędu 10^{-10}m), które mogą przyjmować różne kształty przestrzenne, np. prostopadłościanu. Pojedynczy kryształ soli kuchennej zbudowany jest w ten sposób, że komórki elementarne są ułożone jedna obok drugiej i tworzą uporządkowany, na względnie dużej przestrzeni. Takie uporządkowanie zwane jest uporządkowaniem dalekiego zasięgu i nie występuje ono w ciałach stałych bezpostaciowych, takich jak szkło. W ciałach bezpostaciowych występują obszary o budowie opisanej powyżej, tj. budowie ciał krystalicznych ale uporządkowanie komórek elementarnych ma charakter lokalny (do kilkudziesięciu Å). Ponadto obszary uporządkowane są oddzielone od siebie obszarami, gdzie komórki elementarne połączone są ze sobą w sposób chaotyczny.

Ryc. 1. Schemat ukazujący różnicę w przejściu fazowym ze stanu stałego w cieczy pomiędzy szkłem i kryształem.

Taki sam stan uporządkowania komórek elementarnych występuje również w cieczach i dlatego, też stan szklisty materii zwany jest również przechłodzoną cieczą. Budowa wewnętrzna szkła rzutuje na jego właściwości fizyczne, np. na sposób przechodzenia ze stanu stałego do stanu ciekłego i w kierunku przeciwnym. Przejście to jest ciągłe (ryc. 2), tzn. dokonuje się na przestrzeni kilkudziesięciu stopni Celcjusza. Pozwala to na formowanie szkła w różne, pożądane przez człowieka, kształty. Gdyby szkło było ciałem krystalicznym, to przechodziłoby ze stanu stałego w ciecz (i w kierunku przeciwnym) skokowo, tj. w jednej temperaturze, charakterystycznej dla danego związku.

Ryc. 2. Schemat ukazujący różnice w sposobie, w jakim zachodzi przejście fazowe ze stanu stałego w ciecz w przypadku ciał bezpostaciowych (szkło) i ciał krystalicznych (np. NaCl).

Stan szklisty można osiągnąć dla wielu substancji. Powinny one jednak posiadać zdolność do przechodzenia ze stanu cieczy w stan ciała stałego na tyle szybko, aby uniemożliwić uporządkowanie się atomów w strukturę krystaliczną. Jednak nie wszystkie substancje da się przeprowadzać do stanu szklistego w warunkach umożliwiających ich produkcję na skalę przemysłową. Na przykład schładzając ciekłe srebro z prędkością $10^{10}\text{ }^\circ\text{C/s}$ można uzyskać je w postaci ciała stałego o budowie amorficznej.

W ujęciu potocznym szkłem nazywamy produkty powstające na bazie tlenku krzemu – SiO_2 – głównego składnika piasku, tzw. szkła krzemianowe. Pożądane, w zależności od przeznaczenia, właściwości fizykochemiczne produktu szklanego otrzymuje się, gdy do jego produkcji użyty zostanie odpowiednio dobrany zestaw surowców, tzw. zestaw szklany. Surowce wchodzące w skład zestawu szklanego można podzielić następująco:

- a) surowce wprowadzające główne tlenki szklotwórcze (SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3),
- b) surowce wprowadzające modyfikatory,
- c) surowce pomocnicze,
- d) surowce odpadowe (np. stłuczka szklana i żużle).

Jak wspomniano, w przypadku szkielek krzemianowych tlenkiem szklotwórczym jest tlenek krzemu (IV). Najczęściej jest on wprowadzany w postaci piasków szklarskich. Stosowany jest również bezpostaciowy SiO_2 , uzyskiwany na drodze hydrolizy SiCl_4 w atmosferze tlenowej.

Zadaniem modyfikatorów jest nadanie szkłu pożądanych właściwości mechanicznych, cieplnych, elektrycznych i optycznych. Stosowane przy produkcji szkła krzemianowego modyfikatory oraz surowce używane w celu ich wprowadzenia do zestawu szklanego prezentuje tabela I.

Tabela I. Modyfikatory oraz surowce wprowadzające je do zestawu szklanego.

Wśród surowców pomocniczych wymienia się topniki, odbarwiacze, środki barwiące, środki zmiękczejące, utleniacze oraz reduktory.

Zadaniem topników jest obniżenie temperatury topnienia, a tym samym przyspieszenie procesu topnienia zestawu szklanego. W tym celu dodaje się do zestawu szklanego niewielkie ilości związków fluoru, chlorki (np. NaCl , LiCl , CaCl_2), siarczany (np. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) lub tlenek boru (III).

Dodatek środków klarujących ułatwia wydostawanie się pęcherzyków CO_2 na powierzchnię stopionej masy szklanej. Gaz ten powstaje w trakcie topnienia surowców węglanowych zawartych w zestawie szklanym. Jako środki klarujące zastosowanie znalazły siarczany (VI) sodu, saletry (sodowa - NaNO_3 , barowa - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ i amonowa NH_4NO_3), fluorki (głównie CaF_2) oraz arsenik (As_2O_3).

Ważną grupę surowców szklarskich stanowią odbarwiacze i barwniki. W przypadku produkcji bezbarwnego szkła krzemianowego, niekorzystny wpływ na jakość uzyskanego

produktu mają zanieczyszczenia zawarte w piaskach szklarskich. Jednym z nich jest tlenek żelaza (II), którego nawet niewielka domieszka barwi szkło na kolor niebieskozielony. W przeciwieństwie do tlenku żelaza (II), zawartość tlenku żelaza (III) w małych ilościach powoduje tylko słaby żółtawy odcień tafli szkła. Dlatego też, jednym ze sposobów odbarwienia szkła jest wprowadzenie do zestawu szklarskiego takich związków, które umożliwią uzyskanie tlenków na pożądanym stopniu utlenienia. Jest to tzw. metoda chemiczna odbarwiania szkła. Jako odbarwiacze chemiczne stosuje się wymienione wcześniej środki klarujące: arsenik i saletrę sodową. Innym sposobem odbarwienia szkła jest dodanie do zestawu szklanego związków nadających szkłu barwę uzupełniającą do barwy powstającej wskutek zawartych w szkłe zanieczyszczeń. Jako odbarwiacze fizyczne stosuje się tlenki niklu, kobaltu, selenu, neodymu oraz ceru.

Poprzez dodatek odpowiednich tlenków barwiących, pojedynczo bądź w postaci ich mieszanin uzyskuje się szkła barwne. W tabeli II zebrano przykładowe kombinacje tlenków barwiących oraz uzyskiwane przy ich użyciu barwy i odcienie.

Tabela II. Przykładowe barwy szkła i zestawy barwiące.

Utleniaczy i reduktorów dodaje się w celu uzyskania tlenków na pożądanym stopniu utlenienia (np. aby w procesie chemicznym odbarwienia szkła uzyskać przewagę Fe_2O_3 nad FeO). Jako utleniaczy używa się związków, które w trakcie topnienia rozkładają się z wydzieleniem tlenu (np. KNO_3 , NH_4NO_3 oraz Na_2SO_4). Przeciwnie do utleniaczy działają reduktory, którymi najczęściej są koks, sadza, związki cyny, antymon, glin, magnez oraz kamień winny (kwaśny winian potasu - $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$).

Należy podkreślić, że obecnie coraz częściej do zestawu szklanego dodaje się surowce odpadowe w postaci stłuczki szklanej, żużli wielkopieczowych itp. Zanim staną się one składnikami zestawu szklanego powinny być oczyszczone (z piasku, ziemi, kamieni, kawałków żelaza, kości itp.), aby nie dopuścić do zanieczyszczenia szkła, a tym samym do obniżenia jakości produktu końcowego.

Właściwości szkła krzemianowego, decydujące o jego praktycznym przeznaczeniu, podzielić można na cztery grupy:

- a) właściwości mechaniczne – odpowiednie dobranie surowców i techniki produkcyjnej szkła, pozwala uzyskać efekt elastyczności. Szkło ma tę właściwość,

b) właściwości chemiczne – szkło jest materiałem odpornym chemicznie, np. produkty szklane codziennego użytku nie ulegają zniszczeniu pod wpływem substancji używanych w gospodarstwach domowych. Odpowiedni skład szkła, a co za tym idzie jego odpowiednie właściwości, pozwalają na przechowywanie, m.in. substancji żrących. Niemniej jednak, szkło wystawione jest na działanie wody bądź w postaci wilgotnej atmosfery, bądź w postaci ciekłej. W pierwszym przypadku zaadsorbowana woda wiąże się strukturalnie ze szkłem, w wyniku czego powstaje warstewka wody grubości kilkudziesięciu cząsteczek. W przypadku, gdy szkło zawiera stosunkowo dużo alkaliów, to proces ten postępuje dalej i woda przenika w głąb szkła, co częściowo powoduje jego rozpuszczanie. Długotrwałe oddziaływanie szkła z wilgotną atmosferą o dużej zawartości CO₂ i SO₂ prowadzi do znacznego zniszczenia powierzchni wyrobu szklanego, a proces ten zwany jest zwiętrzeniem szkła.

Substancjami, które powodują rozpuszczanie szkła są m.in.: kwas fluorowodorowy, stężony kwas fosforowy (gorący zawiera fluorki), gorące stężone roztwory alkaliczne;

c) właściwości elektryczne – szkło jest bardzo dobrym izolatorem, np. właściwości izolujące szkła - objętościowa oporność elektryczna szkła jest 10¹⁸ razy większa niż oporność miedzi;

d) właściwości optyczne – określają stopień przepuszczalności dla fal elektromagnetycznych w zakresie widzialnym. Charakteryzując szkło pod kątem tych właściwości podaje się stopień odbicia wiązki światła od powierzchni szkła (R), absorpcję światła przez szkło (A) oraz jego transmitancję (T). Dobór odpowiednich surowców oraz techniki produkcyjnej pozwala na ustalanie wzajemnych proporcji pomiędzy współczynnikami R, A i T, a co za tym idzie uzyskanie pożądanych właściwości optycznych dla danej kategorii wyrobów, np. szkło soczewek okularów korekcyjnych, szkło kryształowe.

W procesie technologicznym szkła można wyróżnić kilka etapów, z których najważniejsze to:

a) zestawianie surowców – ten etap polega na odważeniu według receptury odpowiednio dobranych i przygotowanych surowców;

- b) topienie masy szklanej – polega ono na stopieniu zestawu szklarskiego, klarowaniu oraz studzeniu wytopionej masy do temperatury, w której szkło będzie poddawane procesowi formowania;
- c) formowanie wyrobów do pożądanych kształtów metodą:
- wyciągania, w której masa szklana jest wyciągana z wanny szklarskiej za pomocą mechanizmu ciągnącego działającego z jednostronnie skierowaną siłą. W wyniku tego procesu otrzymuje się szkło płaskie (tzw. szkło ciągnięte),
 - termiczno-grawitacyjno-napięciowa, która jest obecnie standardową metodą stosowaną na świecie do wytwarzania tafli szkła wysokiej jakości. Zwana jest ona również metodą „pływającej taśmy szklanej” (ang. metoda „float”). Proces produkcji szkła „float”, opracowany został przez Sir Alaistaira Pilkingtona w 1952 roku. Płynne szkło o temperaturze około 1000 °C jest nieustannie wylewane z pieca do płytkiej wanny z płynną cyną, po której płynie i rozlewa się uzyskując idealnie płaską powierzchnię. Grubość kontrolowana jest przez dobór prędkości, z jaką zestalająca się wstęga szklana wypływa z wanny,
 - wytłaczania, w której roztopiona masa szklana wprowadzana jest – np. przez ssanie, ręcznie – do urządzenia formującego, będącego żeliwną formą z wytłocznikiem wymuszającym nadanie określonego kształtu dla produkowanego obiektu szklanego,
 - wydmuchiwanie, która polega na kształtowaniu masy szklanej pod wpływem ciśnienia jakie wywiera powietrze na wewnątrz porcji masy szklanej umieszczonej w metalowej formie, której kształt ma przyjąć formowany obiekt szklany. W wyniku tego procesu można otrzymać obiekty szklane o różnorodnym kształcie, wielkości i przeznaczeniu;
- d) odprężanie – w tym procesie usuwa się naprężenia wewnętrzne w wyrobach, które powstają ponieważ wyroby są formowane w wysokich temperaturach, a następnie są chłodzone do temperatury otoczenia na tyle szybko, że w szkło zachowywane są naprężenia;
- e) obróbka końcowa – polega ona m.in. na: kolorowaniu szkła proszkami, cięciu, szlifowaniu, polerowaniu, zatapianiu obrzeży, natryskiwaniu lub ręcznym malowaniu farbami, chemicznym matowaniu wyrobów lub zdobieniu laserowym.

Procedura badawcza

Otrzepywanie

W przypadku gdy jako materiał dowodowy dostarczana jest odzież, a pytanie zawarte w postanowieniu odnosi się do problemu analizy porównawczej, to wówczas w pierwszej kolejności poddawana jest ona oględzinom w świetle białym, celem stwierdzenia czy na jej powierzchni nie znajdują się okruchy, które można ujawnić tzw. „nieuzbrojonym” okiem. Następnym etapem jest ujawnianie niewidocznych, w trakcie w/w oględzin, fragmentów. W tym celu odzież poddaje się procesowi zwanemu potocznie odzyskiwaniem. Przeprowadzić można go na różne sposoby, ale zawsze należy pamiętać o tym, że jego celem jest ujawnienie reprezentatywnej grupy okruchów szklanych, tj. takiej, która dostarcza informacji o wszystkich obiektach szklanych, które zostały stłuczone w trakcie zdarzenia.

Jedną z częściej stosowanych metod jest wytrząsanie, polegające na tym, że nad dużym arkuszem papieru umieszcza się, trzymając w dłoniach, badaną sztukę odzieży i potrząsa nią, czasem obijając ją kijem lub patykiem. Wówczas opadają i zbierają się na powierzchni papieru oprócz okruchów szkła również fragmenty włókien, cząsteczki kurzu, ziarenka piasku i podłoża, złuszczone fragmenty naskórka i inne drobiny materii organicznej i nieorganicznej. Tworzą one tzw. otrzepiny, które umieszcza się w plastikowej szalce Petriego, celem dalszych analiz (fot. 1).

Fot. 1. Otrzepiny zebrane w szalce Petriego (Fot. Jerzy Szot).

Pozytywną cechą tej metody jest to, że jest bardzo tania (koszt arkusza papieru), a negatywną, że w trakcie wytrząsania, okruchy szkła niewidoczne gołym okiem (o rozmiarze liniowym poniżej 0,5 mm) mogą w sposób niekontrolowany wydostawać się poza obszar papieru i być bezpowrotnie utracone. Tej negatywnej cechy nie posiada metoda polegająca na szczotkowaniu sztuki odzieży, którą zawiesza się nad lejem (fot. 2, średnica za górze 100 cm i 10 cm na dole) wykonanym ze stali nierdzewnej, o bardzo gładkiej powierzchni, dzięki czemu okruchy szkła nie zatrzymują się na powierzchni leja.

Fot. 2. Odzyskiwanie okruchów szklanych przez szczotkowanie (Fot. Jerzy Szot).

Tym samym wszystkie okruchy, które odzyskano z odzieży, w trakcie jej szczotkowania za pomocą szczoteczki do zębów są zbierane w plastikowej szalce Petriego. Negatywną stroną tej metody jest wysoka cena urządzenia (leja).

Analizę otrzepin zebranych w szalce Petriego, celem wyizolowania z nich okruchów szkła i poddania ich dalszym badaniom, przeprowadza się dokonując obserwacji pod mikroskopem optycznym.

Metody analizy składu pierwiastkowego

Jak już wcześniej wspomniano, analizowane fragmenty szkła, szczególnie te ujawnione w otrzepinach z odzieży dowodowej (fot. 1), są z reguły bardzo małe, najczęściej o wymiarze liniowym mniejszym niż 0,5 mm. Tym samym nie jest możliwe wykonanie porównania fragmentów szkła, tj. przeprowadzenie analizy porównawczej z uwzględnieniem takich cech, jak barwa, grubość, przejrzystość i inne. Materiał dowodowy i porównawczy poddaje się zatem badaniom fizykochemicznym i na podstawie uzyskanych rezultatów (np. wartości współczynnika załamania światła, składu chemicznego, itp.) przeprowadza analizę porównawczą.

Skład chemiczny szkła oznaczany może być wieloma metodami. Dla przykładu można przytoczyć niektóre metody używane w brytyjskich laboratoriach dla celów nauk sądowych w latach 60 – tych: miareczkowanie roztworem EDTA (oznaczanie CaO), miareczkowanie wodorotlenkiem sodu (oznaczanie B₂O₃), fotometria płomieniowa (oznaczanie MgO, K₂O, Na₂O, Li₂O, BaO), spektrografia (oznaczanie SiO₂, TiO₂), polarografia lub kulometria (oznaczanie ZnO, PbO).

Większość z tych oznaczeń to metody wymagające stosunkowo dużej ilości próbki i przeprowadzenia szkła w postaci roztworu, czyli jej zniszczenia. Nauki sądowe preferują metody „nieniszczące”, tak aby analizowany materiał mógł być zbadany przy użyciu dwóch lub więcej metod analitycznych. Inną pożądaną cechą metody analitycznej stosowanej w tego typu badaniach jest to aby pozwalała ona na jednoczesne oznaczenie kilku analitów i uzyskanie satysfakcjonującego poziomu oznaczalności, dokładności i precyzji w próbkach dostępnych w stosunkowo niewielkich ilościach.

Do popularnych technik wykorzystywanych do analizy składu pierwiastkowego próbek szkła należą m. in. następujące metody:

- a) atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem plazmą indukcyjnie sprzężoną (ang. inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES). Jest to metoda, która pozwala na analizę bardzo małych ilości próbki. Użycie jako źródła wzbudzenia plazmy argonowej, wytworzonej w specjalnie skonstruowanym palniku, ze względu na bardzo wysoką temperaturę (6000 – 10000 K), pozwala uzyskać duży zakres liniowości wskazań umożliwiającą oznaczenie, ok. 60 pierwiastków w ciągu kilku minut. Wykonane oznaczenia cechuje dobra dokładność i precyzja, a także eliminacja błędów interferencyjnych (głównie wpływu matrycy) występujących w innych metodach spektroskopowych. Podstawową wadą analiz wykonywanych metodą ICP-AES jest skomplikowany proces przygotowania próbki, tj. długotrwałe roztwarzanie w stężonych kwasach i co z tym związane niszczący charakter metody, co jest niekorzystne z punktu widzenia ekspertyzy kryminalistycznej;
- b) technika spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną i laserową ablacją próbki (ang. laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry – LA-ICP-MS). Jest to zmodyfikowana metoda ICP-MS, w której w etapie przygotowania próbki do pomiarów wykorzystuje się wiązkę lasera. Użycie systemu ablacji laserowej powoduje, że wstępne przygotowanie próbek do analizy, poprzez rozpuszczenie ich w roztworze stężonego kwasu, nie jest wymagane. Próbkę umieszcza się bowiem w komorze, której wnętrze omywane jest strumieniem argonu. Promień lasera (zakres IR lub UV) wysyłany jest w postaci pojedynczych impulsów lub promieniowania ciągłego. Wiązka laserowa powoduje odparowanie (ablację) materiału z powierzchni próbki, która przechodzi w postaci aerozolu i ze strumieniem argonu przenoszona jest do palnika ICP. Laserowy system ablacji umożliwia analizę praktycznie każdej próbki ciała stałego. Dodatkowo objętość próbki użytej do jednokrotnego pomiaru jest mała (średnica krateru wynosi około 30 μm). Metodą tą można uznać za nieniszczącą dla okruchów o rozmiarze liniowym co najmniej 0,5 mm. Wadą metody, oprócz bardzo wysokiej ceny sprzętu pomiarowego, jest możliwość zmian parametrów pracy lasera podczas pomiarów ponieważ zależą one od składu matrycy. Poza tym procedura kalibracji jest trudniejsza niż w przypadku analizy roztworów ponieważ standardami muszą być próbki stałe;
- c) technika fluorescencji promieniowania rentgenowskiej (ang. X-ray Fluorescence – XRF) jest szeroko stosowana w ilościowej analizie pierwiastków. Metoda XRF jest metodą szybką i umożliwia analizę wielopierwiastkową ale analizowane próbki muszą być dostarczone w stosunkowo dużej ilości, a ich powierzchnia musi być gładka i płaska. Charakteryzuje się również bardzo niewielkim stopniem interferencji spektralnych. Jej

- d) metoda fluorescencji promieniowania rentgenowskiego ze wstępną kolimacją wiązki promieniowania (ang. μ -X-ray fluorescence) jest metodą umożliwiającą analizę pierwiastkową bardzo małych próbek o rozmiarach rzędu μm . Zestaw pomiarowy składa się ze źródła promieniowania X oraz kapilary szklanej. Dzięki zastosowaniu szklanej kapilary (najczęściej używana średnica wynosi $12\ \mu\text{m}$) możliwa jest kolimacja i odpowiednie skupienie pierwotnej wiązki promieniowania X. Pozwala to na bardzo dokładny wybór konkretnego obszaru próbki (w zależności od rodzaju użytej kapilary obszar ten zawiera się w przedziale od kilkudziesięciu do kilkuset μm). Technikę μ -XRF cechuje także wysoka czułość i nieniszczący charakter. Pozwala ona na ilościową oraz jakościową analizę składu pierwiastkowego. Możliwość uzyskania kwantów o wysokiej energii powoduje, że analizę składu powierzchni próbki jest szybka, co wyróżnia tą metodę spośród pozostałych, wykorzystujących promieniowanie X;
- e) skaningowy mikroskop elektronowy (SEM, ang. scanning electron microscope) służy do badania morfologii powierzchni ciał stałych jak również do analizy ilościowej ich składu pierwiastkowego, dzięki możliwości sprzężenia mikroskopu ze spektrometrami rentgenowskimi (np. EDX – ang. energy dispersive X-ray spectrometer). Czyni to z niego szeroko stosowane narzędzie badawcze w wielu dziedzinach nauki, również w kryminalistyce. Pomiaru za pomocą mikroskopu skaningowego wykonywać można bez specjalnie kłopotliwych, wstępnych przygotowań próbek do analizy. Należy pamiętać, że powierzchnia próbki, której skład pierwiastkowy jest analizowany, powinna być gładka i płaska. Dla nieprzewodzących materiałów (takich jak np. szkło) powierzchnię próbki pokrywa się dodatkowo cieniutką warstwą węgla. W praktyce laboratoryjnej stosuje się również metodę przygotowania próbek poprzez zatopienie ich w poliestrowej żywicy. W tym przypadku fragmenty szkła zanurza się przed pomiarem w żywicy umieszczonej w kilkunastomilimetrowych, okrągłych kuwetach. Tak przygotowane próbki poleruje się i pokrywa cienkim filmem węglowym. Metodą tą przygotowuje się próbki do $0,5\ \text{mm}$ rozmiaru liniowego. Metodę SEM-EDX cechuje wiele zalet. Przede wszystkim nie powoduje ona zniszczenia próbki, co jest ważne z punktu widzenia badań kryminalistycznych. Poza tym mikroskop elektronowy pozwala na obserwację

W literaturze znaleźć można opisy wykorzystania, innych niż wyżej opisane, metod analizy mikrookruszków szkła. Większość z nich obecnie nie jest używana do analizy dla celów sądowych, z uwagi na pojawienie się, wymienionych powyżej, metod nowocześniejszych i bardziej przydatnych. Do pominiętych powyżej, a mających znaczenie dla rozwoju analizy pierwiastkowej okruszków szkła metod, należą m.in. neutronowa analiza aktywacyjna (ang. Neutron Activation Analysis; NAA), płomieniowa atomowa spektrometria absorpcyjna (z. ang. Flame Atomic Absorption Spectrometry; FAAS), bezpłomieniowa atomowa spektrometria absorpcyjna z wykorzystaniem kuwety grafitowej (ang. Flameless Atomic Absorption Spectrometry with Heated Graphite Analyser; HGA-AAS) oraz spektrometria mas ze wzbudzeniem iskrą elektryczną (ang. Spark Source Mass Spectrometry; SSMS).

Wyznaczanie współczynnika załamania światła – technika GRIM

Jedną z najstarszych, a zarazem skutecznych, metod badania małych fragmentów szkła dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości jest wyznaczenie współczynnika załamania światła (*RI* – ang. Refractive Index) okruszków szkła metodą termooimmersyjną. Obecnie do tego celu w laboratoriach kryminalistycznych używa się zestawu GRIM (ang. Glass Refractive Index Measurement). W skład zestawu (fot. 3) wchodzi służący do sterowania i rejestracji sygnału pomiarowego analizator GRIM (A), mikroskop (B), stolik grzewczy (C), kamera TV (D) oraz monitor (E). Umożliwia on wyznaczenie wartości *RI* próbki szkła z dokładnością do piątego miejsca po przecinku.

Fot. 3. Zestaw GRIM - analizator GRIM (A), mikroskop (B), stolik grzewczy (C), kamera TV (D) oraz monitor (E).

W technice tej mikrookruch szklany zanurzony jest w oleju immersyjnym i umieszczony na szkiełku mikroskopowym, a to z kolei na stoliku grzewczym ogrzewanym z dokładnością do setnej części °C. Tak sporządzoną próbkę oświetla się wiązką światła monochromatycznego (najczęściej - linia D sodu; $\lambda = 568 \text{ nm}$) i obserwuje pod mikroskopem optycznym przy użyciu kamery. W temperaturze pokojowej obserwowany pod mikroskopem obraz przedstawia dobrze zarysowane krawędzie okruchu zanurzonego w oleju immersyjnym, ponieważ wartości współczynników załamania światła są różne dla szkła i oleju (fot. 4). W trakcie pomiaru olej immersyjny z zanurzonym w nim okruchem szkła ogrzewa się do temperatury, w której obserwowane krawędzie mikrookruchu szkła zanikną. Przyjmuje się, że w tej temperaturze wartości współczynników załamania światła oleju i szkła są równe. Tak zdefiniowaną temperaturę nazywamy w technice GRIM temperaturą dopasowania *MT* (ang. matching temperature). Znając jej wartość można określić wartość współczynnika załamania światła z krzywej kalibracyjnej (ryc. 4), którą wyznacza się na podstawie wyników pomiarów standardowych próbek szkła, przeprowadzonych w warunkach takich samych, w jakich wykonywane są pomiary badanych próbek szkła, tzn. stosując ten sam olej immersyjny i taką samą długość fali światła monochromatycznego.

Fot. 4. Obraz zanurzonych okruchów szkła w oleju immersyjnym.

Ryc. 4. Krzywa kalibracyjna ($RI = - 4 \cdot 10^{-4} \cdot MT + 1,5434$) dla wyznaczania współczynnika załamania światła ($\lambda = 568 \text{ nm}$) okruchów szkła metodą termoimmersyjną.

Interpretacja wyników analiz fizyko-chemicznych

Jak już wspomniano, metoda SEM-EDX dostarcza jedynie informacji o głównym składzie pierwiastkowym próbki szkła, tzn. o tych pierwiastkach które dostarczane są wraz z podstawowymi składnikami tworzącymi zestaw szklany i obecne są w ilości co najmniej 0,1% wag. Pierwiastki występujące w ilościach śladowych nie są wykrywane w tej metodzie. Istnieje powszechne przekonanie, że tylko na podstawie informacji o pierwiastkach śladowych można z powodzeniem rozwiązać problem porównywania odruchów szkła. Tym samym, powstaje pytanie: *Czy możliwe jest rozwiązanie problemu porównawczego próbek szkła w oparciu o dane uzyskane metodą SEM-EDX?* Odpowiedź jest negatywna o ile będziemy porównywać rezultaty uzyskane tymi metodami w sposób wizualny, tj. bez

zastosowania metod statystycznych. Podobnie przedstawia się problem zastosowania wartości współczynnika załamania światła w analizie porównawczej próbek szkła. Ich interpretacja również oparta jest na zastosowaniu metod statystycznych.

W celu zobrazowania jakie metody statystyczne stosuje się w naukach sądowych w celu rozwiązania problemu porównawczego próbek szkła rozważyć należy taki oto przypadek, gdy dla próbek szkła (oznaczonych A i B) wyznaczono wartości współczynnika załamania światła (RI), których wartość zebrano w tabeli III.

Tabela III. Wartości współczynników załamania światła uzyskane w trakcie pomiarów techniką GRIM dla próbek oznaczonych jako A (okruchy ujawnione na odzieży osoby podejrzanej) i B (okruchy pobrane z obiektu szklanego rozbitego na miejscu zdarzenia).

Obliczono średnie wartości RI w obu próbkach (\bar{x}_A, \bar{x}_B). Można postawić następującą hipotezę – średnia wartość współczynnika załamania światła wyznaczona w próbce A i średnia wartość współczynnika załamania światła wyznaczona w próbce B są równe. Ponadto zakładamy, że próbka A to próbka szkła ujawniona na odzieży osoby podejrzanej o dokonanie włamania, w trakcie którego rozbito taflę szklaną. Z tej rozbitej tafli pobrano próbkę porównawczą oznaczoną literą B. Hipotezę tę można analizować testem t-Studenta i wówczas hipoteza ta zwana jest hipotezą zerową:

$$H_0 : \bar{x}_A = \bar{x}_B \quad (1)$$

W przypadku analizy danych wielowymiarowych (np. skład pierwiastkowy) można zastosować test T^2 -Hotelinga. Testy te są tzw. testami istotności. Decyzja o przyjęciu bądź odrzuceniu hipotezy zerowej podejmowana jest na podstawie obliczonego prawdopodobieństwa istotności (p) i porównania go z założonym poziomem istotności α . Gdy p jest większe lub równe od α to przyjmujemy H_0 a w przeciwnym przypadku H_0 jest odrzucana. Wyznaczona na podstawie danych zawartych w tabeli 1 wartość prawdopodobieństwa istotności wynosi 0,0497. Przyjmując, poziom istotności jako równy 0,05, tj. najczęściej stosowany, należy w tym przypadku odrzucić hipotezę zerową.

Ponadto, wspomniane testy istotności biorą pod uwagę tylko informacje o podobieństwie cech fizykochemicznych porównywanych próbek (skład pierwiastkowy i/lub współczynnik załamania światła), poprzez obliczenie różnicy tych wartości w

porównywanych próbkach. Biorą one również pod uwagę zmienność oznaczanych cech fizykochemicznych wewnątrz porównywanych obiektów (próbek), tj. uwzględniają wartość wariancji wewnątrz obiektowej. Tym samym testy te dają odpowiedź na pytanie: *Czy porównywane próbki posiadają takie same wartości oznaczonych właściwości fizykochemicznych?* Dlatego też, powstaje pytanie: *Czy w przypadku gdy stosując test istotności, przyjmujemy H_0 , możemy stwierdzić, że próbki pochodzą z tego samego obiektu?* Odpowiedź twierdząca na to pytanie jest nadużyciem, ponieważ więcej niż jeden obiekt szklany posiada taką samą wartość RI, co obrazuje wykres na ryc. 3.

Ryc. 3. Rozkład liczebności próbek szkła w obrębie rozpatrywanych grup szkła w zadanych przedziałach wartości współczynnika załamania światła

Innymi słowy wartość *RI* nie jest wartością unikatową, tj. jednoznacznie charakteryzującą przedmiot szklany. Dlatego też, podobieństwo średnich wartości *RI* w próbkach A i B może być przypadkowe. Tym samym odpowiedź na pytanie interesujące z punktu widzenia wymiaru sprawiedliwości: *Czy próbka dowodowa i porównawcza szkła może pochodzić, z tego samego obiektu?* – wymaga uwzględnienia informacji i częstości występowania danej wartości współczynnika załamania światła lub danego składu chemicznego w populacji odniesienia próbek szkła. Ponadto należy uwzględnić zmienność (wyrażoną poprzez wariancję) tych wartości zmierzonych w różnych obiektach szklanych w populacji odniesienia. Zmienność cechy fizykochemicznej – użytecznej do rozwiązania problemu porównawczego próbek szkła – oznaczona w konkretnej próbce (zmienność wewnątrz-obiektowa) powinna być znacznie mniejsza niż zmienność tej cechy oznaczona w różnych próbkach (zmienność pomiędzy-obiektowa).

Test t-Studenta nie umożliwia uwzględnienia informacji o rzadkości występowania danej wartości fizykochemicznej ani też informacji o zmienności pomiędzy-obiektowej tej cechy w jednym procesie obliczeniowym. Dlatego też, zastosowanie testu istotności do rozwiązania problemu porównawczego wymaga dwustopniowego podejścia. W pierwszym etapie testujemy hipotezę zerową. Gdy ją przyjmujemy to wówczas bazując na wiedzy biegłego – która oparta jest głównie na danych zawartych w odpowiedniej bazie danych o wartościach tej cechy (np. *RI*) wyznaczonych dla różnych próbek – oceniamy w jakim stopniu zaobserwowana zgodność tej cechy (np. *RI*) w próbce porównawczej i kontrolnej jest przypadkowa. W przypadku gdy wyznaczona wartość tej cechy jest rzadko spotykana w bazie

danych to wartość dowodowa zgodności próbki dowodowej i porównawczej, jest znacznie większa niż, gdy cecha ta jest często spotykana w bazie danych.

Inne problemy związane z zastosowaniem testów istotności w testowaniu hipotez to:

- 1) subiektywny wybór poziomu istotności i związany z tym tzw. efekt klifu,
- 2) większa dbałość o poziom błędów I rodzaju (odpowiedzi fałszywie negatywne) niż o bardziej istotny z punktu widzenia wymiaru sprawiedliwości poziom błędów II rodzaju (odpowiedzi fałszywie pozytywne).

W celu zobrazowania pkt. 1 wprowadźmy niewielką zmianę w wartościach RI w tabeli IV, a konkretnie wartość 1,51914 zmieniamy o 3 jednostki na piątym miejscu po przecinku do wartości 1,51911. Ta różnica jest mniejsza niż ustalona w wielu badaniach zmienność RI w obrębie obiektu szklanego, tj. $4 \cdot 10^{-5}$, a powoduje ona że prawdopodobieństwo istotności uzyska wartość 0,0503, a tym samym hipoteza zerowa będzie przyjęta ($0,0503 > \alpha$). Jak łatwo zauważyć niewielka zmiana w wartości RI powoduje istotne skutki, tj. zmianę decyzji o tym czy przyjąć czy też odrzucić H_0 co może spowodować istotne skutki prawne dla podejrzanego. Przyjęcie, bowiem hipotezy zerowej to jednocześnie sugestia, że próbki szkła mogą pochodzić z tego samego obiektu, a tym samym może być to przesłanka do stwierdzenia, że podejrzany był na miejscu zdarzenia. Przypomnijmy, że założyliśmy, że próbka A to próbka szkła ujawniona na odzieży osoby podejrzanego o dokonanie włamania, w trakcie którego rozbito taflę szklaną. Z tej rozbitej tafli pobrano próbkę porównawczą oznaczoną literą B. Z kolei odrzucenie H_0 może sugerować, że próbki A i B pochodzą z różnych obiektów, a tym samym, może to być sugestia, że podejrzany nie był na miejscu zdarzenia. To jest sytuacja podobna do przypadku gdy stanęlibyśmy na krawędzi przepaści – klifu. Wykonując jeden mały krok doświadczamy dwóch różnych skutków. Krok do przodu spowoduje, że spadniemy w przepaść i doznamy co najmniej licznych obrażeń, o ile nie zginiemy, a jeden krok do tyłu spowoduje, że przeżyjemy. Czyli mały krok, a skutki istotne. Ponadto, stosowanie testów istotności polega na subiektywnym założeniu poziomu istotności, najczęściej jest to wartość 0,05 lub 0,01, co również skutkuje w tym, że H_0 przy $p = 0,043$ będzie odrzucona gdy $\alpha = 0,05$ lub przyjęta gdy $\alpha = 0,01$. Problemem trudnym do obiektywnej oceny jest jaka wartość α powinna być brana do analizy w naukach sądowych.

Stosowana, do oceny właściwości fizykochemicznych dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości metoda statystyczna powinna charakteryzować się możliwie małymi poziomami błędów związanych z występowaniem odpowiedzi fałszywie negatywnych (błąd I

rodzaju) i fałszywie pozytywnych (błąd II rodzaju). Odpowiedź fałszywie negatywna to taka, gdy próbki szła pochodzące z tego samego obiektu szklanego uznane będą, na podstawie zanalizowanych wartości fizykochemicznych, jako pochodzące z dwóch różnych obiektów. Odpowiedź fałszywie pozytywna to taka, gdy próbki szła pochodzące z dwóch różnych obiektów szklanych uznane będą, na podstawie analizowanych wartości fizykochemicznych, za pochodząca z tego samego obiektu. W przypadku testów istotności kontrolowany jest poziom błędu I rodzaju. Z punktu widzenia wymiaru sprawiedliwości bardziej istotnym problemem jest kontrola poziomu błędu II rodzaju.

Powyższe problemy nie występują gdy do testowania hipotez stosujemy iloraz wiarygodności (LR – ang. likelihood ratio), który w jednym podejściu obliczeniowym uwzględniamy informację o podobieństwie próbek, zmienność cech fizykochemicznych w porównywanych próbkach, informację o zmienności tej cechy w różnych obiektach szklanych (zmienność pomiędzy obiektowa) oraz rzadkość danej cechy w populacji generalnej.

Iloraz wiarygodności (2), który porównuje prawdopodobieństwa warunkowe, że zaobserwowane podobieństwo wartości cech fizykochemicznych oznaczone dla próbki dowodowej i próbki porównawczej szkła (E) powstało w przypadku, gdy próbki te pochodzą z tego samego obiektu (tzw. hipoteza prokuratury – H_p) oraz prawdopodobieństwo, że taka sytuacja ma miejsce w przypadku gdy próbki te pochodzą z dwóch różnych obiektów (tzw. hipoteza obrony – H_d).

Bardziej formalnie iloraz wiarygodności można zdefiniować jako:

$$LR = \frac{p(E|H_p)}{p(E|H_d)} \quad (2)$$

Jeżeli prawdopodobieństwo, że zmienna losowa X przyjmie wartość x , wynosi $p_A(x)$ przy założonej hipotezie A , a $p_B(x)$ przy założonej hipotezie B , to zaobserwowana wartość $X=x$ wspiera zdarzenie A w przeciwieństwie do zdarzenia B , tylko i tylko wtedy gdy $p_A(x) > p_B(x)$, a iloraz wiarygodności $p_A(x)/p_B(x)$, jest miarą siły takiego dowodu.

Ponadto należy zaznaczyć, że względów formalnych, że w przypadku zmiennych typu ciągłego (jakimi niewątpliwie są skład pierwiastkowy oraz wartość współczynnika załamana światła) mówimy oczywiście nie o prawdopodobieństwie ale o gęstości prawdopodobieństwa. W przypadku oznaczanych wartości fizykochemicznych w obrębie jednego obiektu szklanego możemy powiedzieć, że ich rozkład jest rozkładem normalnym. W przypadku gdy

zobrazujemy rozkład danej cechy fizykochemicznej w populacji odniesienia obiektów szklanych (ryc. 3) to łatwo zauważyć, że nie jest to rozkład normalny ani żaden z innych powszechnie znanych rozkładów typu ciągłego. Dlatego też, w celu wyznaczenia gęstości prawdopodobieństwa występowania danej wartości w populacji odniesienia, stosuje się procedurę tzw. estymacji jądrowej (ang. kernel density estimation) opisaną szerzej w [5].

W przypadku, gdy analizowane próbki opisane są przez więcej niż jedna zmienną, np. skład pierwiastkowy i/lub wartość RI, to wówczas sposób obliczania ilorazu wiarygodności dla danych cech można przedstawić wyrażeniem [1]:

$$LR = \frac{K \times \sum_{i=1}^s \exp\left(\frac{-(H_1 + H_{2i})}{2}\right)}{\sum_{i=1}^s \exp\left(\frac{-H_{31i}}{2}\right) \times \sum_{i=1}^s \exp\left(\frac{-H_{32i}}{2}\right)} \quad (3)$$

gdzie:

- H_1 – czynnik biorący pod uwagę różnice obserwowane dla próbki dowodowej i kontrolnej:

$$H_1 = (\bar{y}_1 - \bar{y}_2)^T \left((n_1^{-1}U) + (n_2^{-1}U) \right)^{-1} (\bar{y}_1 - \bar{y}_2) \quad (4)$$

- H_{2i} – czynnik biorący pod uwagę lokalizację „ważonego dowodu” (\bar{y}) w populacji porównawczej:

$$H_{2i} = (\bar{y} - \bar{x}_i)^T \left\{ \left((n_1^{-1}U)^{-1} + (n_2^{-1}U)^{-1} \right) + (h^2C) \right\}^{-1} (\bar{y} - \bar{x}_i) \quad (5)$$

- H_{31i} – czynnik biorący pod uwagę częstość występowania w populacji generalnej wartości cech fizykochemicznych oznaczonych dla próbki kontrolnej (\bar{y}_1):

$$H_{31i} = (\bar{y}_1 - \bar{x}_i)^T \left(\left(C + \frac{U}{n_1} \right) + (h^2C) \right)^{-1} (\bar{y}_1 - \bar{x}_i) \quad (6)$$

- H_{32i} – czynnik biorący pod uwagę częstość występowania w populacji generalnej wartości cech fizykochemicznych oznaczonych dla próbki dowodowej (\bar{y}_2):

$$H_{32i} = (\bar{y}_2 - \bar{x}_i)^T \left(\left(C + \frac{U}{n_2} \right) + (h^2 C) \right)^{-1} (\bar{y}_2 - \bar{x}_i) \quad (7)$$

gdzie:

n_1, n_2 - liczba analizowanych fragmentów szkła próbki dowodowej i próbki kontrolnej,

\bar{x}_i - wektor średnich wartości opisujących i -ty obiekt obecny w bazie danych,

\bar{y}_1, \bar{y}_2 - wektory średnich wartości zmiennych opisujących próbkę kontrolną i dowodową,

\bar{y} - średnia ważona ze średnich \bar{y}_1, \bar{y}_2 ,

U, C – macierze wariancji i kowariancji odpowiednio oszacowującej zmienność wewnątrz pomiędzy obiektową.

Model ten znajduje również zastosowanie w przypadku danych jednowymiarowych, wówczas macierze U i C zastąpione są przez odpowiednie wartości wariancji, a wektory wartości średnich $\bar{x}_i, \bar{y}_1, \bar{y}_2$ przez wartości średnie.

Krytyka stosowania ilorazu wiarygodności do testowania hipotez istotnych z punktu widzenia wymiaru sprawiedliwości, związana jest z tym, że bazy danych (np. baza danych 200 próbek szkła opisanych przez skład pierwiastkowy – osiem pierwiastków – oznaczony metodą SEM-EDX) są zbyt małe, tzn. brak jest dostatecznej ilości informacji – ilości próbek, na podstawie której można oszacować parametry zakładanych rozkładów takich jak średnie, wariancje i kowariancje. Obowiązuje bowiem prosta zasada, że im więcej zmiennych opisujących próbki uwzględnianych jest w obliczeniach za pomocą równania (3), tym więcej próbek potrzeba aby poprawnie oszacować wspomniane parametry.

Różne podejścia do rozwiązania tego problemu są proponowane w naukach sądowych. Często zakłada się, że zmienne są niezależne, a tym samym problem analizy próbki opisanej przez n cech (problem n -wymiarowy) można traktować jako zbiór n jednowymiarowych problemów. Jednak to założenie nie jest do końca prawdziwe, ponieważ przynajmniej część zmiennych opisujących dany obiekt, jest w mniejszym lub większym stopniu ze sobą powiązana (skorelowana).

Inną z metod, które można zaproponować do rozwiązania tego problemu to redukcja ilości uwzględnianych cech za pomocą np. metody głównych składowych (PCA, ang.

Principal Component Analysis). Jednak wówczas tracimy część informacji zawartej w zmiennych, jak też wytłumaczenie założeń i tego jak działa PCA może być trudne dla osób nie będącym specjalistami w statystyce, np. pracownikom wymiaru sprawiedliwości.

Dlatego też, rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie teorii grafów [1]. Umożliwia ona podzielenie problemu wielowymiarowego jako produktu wielu problemów o mniejszej wymiarowości. Podział ten uwzględnienia najważniejsze zależności (korelacji) występujących między zmiennymi. Podstawą do analizy w ramach teorii grafów jest macierz kowariancji, która później przekształcana jest do zestandaryzowanej odwrotnej macierzy kowariancji. Taka macierz zawiera wartości współczynników korelacji cząstkowej, na podstawie których można wywnioskować jakie są zależności pomiędzy poszczególnymi zmiennymi i jednocześnie zilustrować to graficznie w postaci grafu (Ryc. 4). W takim grafie zmienne reprezentowane są za pomocą węzłów, a widoczne na grafie połączenia (linie łączące węzły) reprezentują istotne zależności występujące pomiędzy zmiennymi.

Ryc. 4. Graf reprezentujący zależności pomiędzy zmiennymi opisującymi 200 próbek szkła pochodzących z 5 różnych kategorii użytkowych szkła [1] – Fe' oznacza $\log_{10}(\text{Fe}/\text{O})$, gdzie Fe i O oznacza odpowiednio zawartość [% wag.] żelaza i tlenu w analizowanej próbce, podobnie dla Al' oznaczającego $\log_{10}(\text{Al}/\text{O})$ itd. dla K', Na', Ca', Si' i Mg'.

Analiza grafu (dokładny opis tego procesu znajduje się w [JFS]) pozwala na uzyskanie następującego wyrażenia na obliczenie ilorazu wiarygodności:

$$LR = \frac{LR(\text{Na}', \text{Si}')LR(\text{K}', \text{Na}')LR(\text{Al}', \text{K}')LR(\text{Al}', \text{Fe}')LR(\text{Ca}', \text{Na}')LR(\text{Ca}', \text{Mg}')}{LR(\text{Na}')LR(\text{K}')LR(\text{Al}')LR(\text{Na}')LR(\text{Ca}')} \quad (9)$$

Każdy z cząstkowych ilorazów wiarygodności (np. $LR(\text{Na}', \text{Si}')$) obliczany jest na podstawie równania (2).

Model ten był testowany na zbiorze wyników uzyskanych podczas analizy 200 obiektów szklanych. Dwa eksperymenty były wykonane w celu oszacowania poziomów błędów I i II rodzaju. W pierwszym porównywano rezultaty analizy SEM-EDX uzyskane dla dwóch fragmentów szkła pochodzących z tego samego obiektu szklanego. Tym samym

dokonano 200 takich porównań. Pożądanym rezultatem była wartość LR większa niż 1. Takie rezultaty uzyskano w 92,5% przypadków, tym samym odpowiedzi fałszywie negatywnych ($LR < 1$) uzyskano w 7,5% porównań. W drugim eksperymencie porównywano rezultaty uzyskane dla różnych obiektów szklanych. Przy liczbie 200 obiektów szklanych obecnych w bazie danych dało to 19 900 porównań bez powtórzeń. Pożądanym rezultatem była wartość LR poniżej 1. Rezultat przeciwny, tj. $LR > 1$, czyli odpowiedzi fałszywie pozytywne, uzyskano w 11,94% przypadków. Opis praktycznych zastosowań wspomnianego modelu można znaleźć w [1, 11].

Z przyczyn praktycznych zamiast obliczonych wartości ilorazu wiarygodności, lepiej podać w opinii przesłanej do zleceniodawcy, tj. policji, prokuratury lub sądu, odpowiedniki słowne określające siłę wsparcia dla hipotezy prokuratora. Jedną z propozycji mogą być kryteria zaproponowane w [7] i przytoczone w tabeli IV. Należy dodać, że testy typu LR są powszechnie stosowane w analizie rezultatów profilowania DNA dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości. To one umożliwiają obiektywną ocenę rzadkości występowania danego profilu w populacji generalnej i stanowią o znaczeniu tego typu dowodu w procesie sądowym.

Tabela IV. Słowne odpowiedniki wartości ilorazu wiarygodności określające siłę wsparcia dla hipotezy prokuratora (H_p)*.

Inne problemy oszacowania wartości dowodowej okruchów szkła

Należy zaznaczyć, że postawione wcześniej pytanie: *Czy próbka dowodowa i porównawcza szkła mogą pochodzić, z tego samego obiektu?* – oparta jest na analizie fizykochemicznej materiału jakim jest szkło. W naukach sądowych problem ten zwany jest analizą porównawczą na „poziomie źródła”. Z analizą na tzw. „poziomie aktywności” mamy do czynienia gdy konieczne jest udzielenie odpowiedzi na pytanie: *Czy osoba, na której odzieży ujawniono okruchy szklane, a wyznaczony dla nich LR w trakcie analizy porównawczej na poziomie źródła był większy niż 1, rozbiła przedmiot szklany na miejscu zdarzenia lub też była w kontakcie ze szkłem stłuczonym na miejscu zdarzenia?* W tym przypadku testuje się np. następujące hipotezy:

H_p – osoba, na której odzieży znaleziono okruchy szklane rozbiła tafelę szklaną na miejscu zdarzenia,

H_d – osoba, na której odzieży znaleziono okruchy szklane nie rozbiła tafli szklanej na miejscu zdarzenia, a okruchy znalezione na jej odzieży pochodzą z innego źródła.

Udzielenie odpowiedzi na postawione powyżej pytanie wymaga uwzględnienia informacji na temat:

- prawdopodobieństwa ujawnienia w otrzepinach z odzieży osoby, która stłukła przedmiot szklany, okruchów wykazujących podobieństwo do szkła z tego przedmiotu tj. do materiału porównawczego - *problem przeniesienia pierwotnego*,
- prawdopodobieństwa ujawnienia takich okruchów w otrzepinach z odzieży osoby nie biorącej udziału w tłuczeniu przedmiotu szklanego ale mającej kontakt z osobą, która takiego czynu dokonała, a które są podobne do materiału porównawczego - *problem przeniesienia wtórnego*,
- prawdopodobieństwa ujawnienia okruchów podobnych do materiału porównawczego w otrzepinach z odzieży osoby nie biorącej udziału w tłuczeniu przedmiotu szklanego i nie mającej kontaktu z osobą, która takiego czynu dokonała - *problem przypadkowego podobieństwa okruchów szkła*.

Oszacowanie, która z hipotez jest bardziej wiarygodna, na podstawie wiedzy o dowodzie oraz prawdopodobieństwach powyższych zdarzeń, może być przeprowadzona za pomocą modeli typu iloraz wiarygodności. Niemniej jednak modele te są dość skomplikowane nawet w postaci uproszczonej. Tym samym są one dość trudne do zaprezentowania osobom, które nie mają odpowiedniego przygotowania w stosowaniu metod statystycznych, szczególnie tych rzadziej stosowanych. Metodami, które umożliwiają w sposób wizualny, ale zarazem pełny, zapoznanie się i zrozumienie danego modelu, są metody graficzne, np. sieci bayesowskie (BN). Umożliwiają one m.in. zilustrowanie zależności uwzględnianych we wzorach na LR, a zaproponowanych wcześniej bez użycia BN. Istotną zaletą sieci bayesowskich jest przejrzystość oraz czytelność obrazu modelu. Graficzne przedstawianie struktury grafu pozwala na łatwe tworzenie lub modyfikację sieci przez eksperta, dzięki czemu można wykorzystywać jego specjalistyczną wiedzę w prosty sposób.

Sieć bayesowska jest zbiorem węzłów reprezentujących zmienne, które są połączone za pomocą strzałek. Strzałki te reprezentują zależności pomiędzy zmiennymi. Węzły mogą być reprezentowane przez dane dyskretne lub ciągłe. W sieciach bayesowskich zależności pomiędzy węzłami i strzałkami, przyjmują w efekcie końcowym formę acyklicznego grafu, tzn. brak jest w takiej sieci pętli oraz strzałek z dwoma grotami.

Sieć bayesowską można również traktować jako zwartą graficzną reprezentację wszystkich scenariuszy związanych z rozpatrywanym zdarzeniem. Dlatego też, na

prezentowaną przez konkretną osobę sieć bayesowską, ma wpływ jej indywidualne spojrzenie na problem, jej wnikliwość oraz zrozumienie problemu, co ilustruje poniższy cytat z [8]:

Zgadzasz się ze mną, że E zależy od H, ale nasze oceny tej zależności wyrażone prawdopodobieństwem (wiarygodnością) są różne, lub ty uważasz, że E jest bezpośrednio zależne od H, a ja uważam, że E nie jest bezpośrednio zależne od H, lub ty wierzysz, że E jest zależne od H, a ja że tak nie jest. Te różnice tłumaczą dlaczego oboje możemy zaproponować różne sieci bayesowskie dla tej samej hipotezy.

Teoria prawdopodobieństwa wprowadza w sieciach bayesowskich czynnik, dzięki któremu ilustracja graficzna analizowanego problemu, może być wyrażona w formie liczbowej.

Innym problemem związanym z oszacowanie wartości dowodowej okruchów szkła jest zakwalifikowanie ujawnionego w otrzepinach okruchu do konkretnej grupy użytkowej szkła (np. do szkła okiennego, szkła z kloszy reflektorów samochodowych, itp.), tzw. *problem klasyfikacji okruchów szkła*. W celu dokonania klasyfikacji konieczne jest dysponowanie schematem klasyfikacji, opracowanym na podstawie rezultatów analiz okruchów szklanych reprezentujących obiekty z różnych grup użytkowych szkła. Z danych literaturowych wynika że klasyfikację można przeprowadzić wyłącznie dysponując danymi o składzie pierwiastkowym okruchów szklanych. Istnieje cały szereg metod umożliwiających przeprowadzenie klasyfikacji, jak np. analiza skupień, naiwny klasyfikator bayesowski (ang. naive bayes classifiers) [12], klasyfikatory maksymalnodległościowe (ang. support vector machines).

Ćwiczenie

Porównywanie okruchów szklanych na podstawie wyników analiz składu pierwiastkowego metodą SEM-EDX i współczynnika załamania światła wyznaczonego metodą termooimmersyjną (technika GRIM).

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z możliwościami porównywania okruchów szklanych na podstawie analizy statystycznej wyników analizy składu pierwiastkowego z zastosowaniem elektronowego mikroskopu skaningowego i spektrometru promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (SEM-EDX) oraz wartości współczynnika załamania światła wyznaczonego metodą termooimmersyjną (technika GRIM).

Zakres materiału naukowego

Zasada działania elektronowego mikroskopu skaningowego sprzężonego ze spektrometrem promieniowania rentgenowskiego.

Zasada wyznaczania współczynnika załamania światła okruchów szkła techniką GRIM (ang. Glass Refractive Index Measurment).

Podstawowe informacje na temat szkieł krzemianowych oraz znajomość problemów oszacowania wartości dowodowej okruchów szkła za pomocą metod statystycznych.

Literatura obowiązująca

1. C. G. G. Aitken, G. Zadora, D. Lucy, A Two-Level Model for Evidence Evaluation, Journal of Forensic Sciences, March 2007, Journal of Forensic Sciences.
2. D. Lucy, Introduction to Statistics for Forensic Scientists, Wiley 2005, rozdz. 4, 9, 10, 11.
3. J. Minczewski, Z. Marczenko, Chemia analityczna, tom III, PWN, Warszawa 1987. rozdz. 6.
4. A. Szummer (red.), Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej, WNT, Warszawa 1994.

Literatura uzupełniająca

5. C.G.G. Aitken, F. Taroni, *Statistics and the Evaluation of Evidence for Forensic Scientists*. Chichester, UK, John Wiley & Sons, 2004.
6. J. Curran, T. N. Hicks, J. S. Buckleton, *Forensic interpretation of glass evidence*, CRC Press, Boca Raton 2000, USA.
7. W. Evett, G. Jackson, J. A. Lambert, S. McCrossan, *The impact of the principles of evidence interpretation and the structure and content of statements*, *Science and Justice*, 38, 241-247.
8. P. Garbolino, *Explaining relevance*, *Cordozo Law Review*, 2001 (22) 1503-1521.
9. J. Locke, Underhill M., Automatic refractive index measurement of glass particles, *Forensic Sciences International* 1985, vol. 27, pp. 247–260.
10. F. Taroni, C. G. G. Aitken, P. Garbolino, A. Biedermann, *Bayesian Networks and Probabilistic Inference in Forensic Science*, Wiley 2006.
11. G. Zadora, An application of graphical models for the analysis of SEM-EDX data with casework xample, “Chemometria III – metody i zastosowania”, Zakopane, Polska, Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych 2006.
12. G. Zadora, Classification of glass fragments by Naïve Bayes Classifiers – forensic applications, “Chemometria III – metody i zastosowania”, Zakopane, Polska, Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych 2006.

Przyrządy, naczynia i odczynniki

Mikroskop optyczny (np. SMXX, Carl Zeiss Jena).

Aceton i n-heksan (cz. d. a).

Analiza składu pierwiastkowego – metoda SEM-EDX

Elektronowy mikroskop skaningowego JSM-5800, Jeol sprzężony ze spektrometrem promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii Link ISIS 300, Oxford Instruments.

Napylarka SCD 050 firmy BAL-TECH.

Stolik mikroskopowy z samoprzylepnym krążkiem węglowym.

Niść węglowa do napyłarki.

Wyznaczanie współczynnika załamania światła – technika GRIM

Zestaw GRIM2 Foster and Frieman (w tym filtr $\lambda = 589$ nm).

Olej immersyjny B (Foster and Frieman, Wielka Brytania).

Szklą mikroskopowe (podstawowe i nakrywkowe).

Szpatułka do rozdrabniania okruchów szkła.

Sposób wykonania

Analiza SEM-EDX

1. Dostarczone próbki szkła odtłuścić w acetonie lub n-heksanie.
2. Pod mikroskopem optycznym umieścić analizowane mikrookruszki na stoliku mikroskopowym z samoprzylepnym krążkiem węglowym w taki sposób, aby analizowane powierzchnie miały możliwie gładkie i płaskie powierzchnie.
3. Przygotowane do analizy mikrookruszki pokryć warstwą węgla w napyłarce.
4. Wykonać analizę składu pierwiastkowego badanych drobin szkła (co najmniej 4 razy) z zastosowaniem opcji SEMQuant oraz następujących parametrów:
 - a) napięcie przyspieszające: 20 kV,
 - b) czas zliczeń: 50 s,
 - c) powiększenie: 1000-1500 razy,
 - d) analizowana powierzchnia: 0.01- 0.005 mm²,
 - e) stabilność wiązki prądowej powinna być sprawdzana i korygowana tak, aby uzyskiwać ok. 200 000 zliczeń dla pierwiastka kalibracyjnego, kobaltu (Co).

Analiza GRIM

1. Na szkiełko podstawowe nanieść się małą kroplę olejku immersyjnego i zanurzyć w nim okruszki szkieł wyselekcjonowane do pomiarów.
2. Rozgnieść okruszki szklane zanurzone w olejku immersyjnym, szpatułką, w celu otrzymania dobrych do analizy krawędzi, tj. takich, której dają dobry kontrast fazowy (wartość tzw. edge contrast powyżej 10).

3. Przygotowaną próbkę przykryć szkiełkiem nakrywkowym i umieścić na stoliku grzewczym.
4. Próbkę wygrzewać w temperaturze 100 °C przez 15 minut, w celu odparowania wilgoci, która mogła znaleźć się w olejku lub na okruchach szklanych w czasie przygotowywania do pomiarów.
5. Wykonać pomiary współczynnika załamania światła wg dostarczonej przez prowadzącego instrukcji czynnościowej.
6. Dla każdej przygotowanej próbki wykonać od 5 do 10 pomiarów różnych krawędzi.

Opracowanie wyników – obliczanie ilorazu wiarygodności

1. Uzyskane w trakcie analiz wyniki wprowadzić wg wskazówek prowadzącego do arkusza kalkulacyjnego Excel i zapisać w postaci pliku *.txt.
2. Dokonać obliczeń ilorazu wiarygodności za pomocą funkcji obliczeniowych napisanych za pomocą programu R (<http://www.r-project.org/>).
3. Napisać wnioski z przeprowadzonych analiz z uwzględnieniem słownych odpowiedników wartości ilorazu wiarygodności (patrz tabela IV).

Tabela I. Modyfikatory oraz surowce wprowadzające je do zestawu szklanego

Tlenek	Surowiec
Al_2O_3	surowce skaleniowe, wodorotlenek glinu, tlenek glinu, kaolin
Na_2O	soda, ług sodowy, sulfat (Na_2SO_4), saletra sodowa (NaNO_3), Na_2CO_3
K_2O	saletra potasowa (KNO_3), K_2CO_3
Li_2O	syntetyczny Li_2CO_3 , ambligonit ($\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$), petalit ($\text{Li}[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$), eukrypit ($\text{Li}[\text{AlSiO}_4]$)
CaO	skały skaleniowe (wapienie, marmury), techniczna kreda strącona (CaCO_3)
MgO	mączka dolomitowa (główny składnik $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO
Rb_2O	Rb_2CO_3
Cs_2O	Cs_2CO_3
PbO	minia ołowiana (Pb_3O_4), glejta (PbO)
ZnO	biel cynkowa (ZnO)
BaO	baryt (BaSO_4), BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Tabela II. Przykładowe barwy szkła i zestawy barwiące.

Barwa	Tlenki barwiące
niebieska	tlenek miedzi (II) + tlenek kobaltu (10:1)
niebieskozielona	tlenek żelaza (II) + tlenek kobaltu (10:1)
zielonawo-niebieska (turkusowa)	tlenek miedzi (II) + tlenek żelaza (III) (150:12) lub tlenek miedzi (II) + tlenek chromu (III) (150:7) lub tlenek miedzi (II) + tlenek kobaltu (II) (150:1)
zielono-trawiasta	tlenek chromu (III) + tlenek miedzi (II) (2:1)
zielona o żółtym odcieniu (żółta w szkłe kryształowym)	0,2% tlenku chromu (III) lub siarczek kadmu + tlenek uranu (U_3O_8) (3:1)
zielona	tlenek uranu (U_3O_8) + tlenek miedzi (II) (3:2)
zielono-oliwkowa	tlenek żelaza (III) + tlenek chromu (III) (4:1)
czerwonorubinowa (szkło kryształowe)	1% tlenku miedzi (II) + środki redukujące
różowa	0,005% złota

fioletowoczerwona	tlenek manganu (III) + selen (10:1)
żółta	1% siarczku kadmu + siarka lub 0,6% tlenek uranu (U_3O_8)
czarna	związki żelaza (głównie siarczki) + tlenek manganu (III) lub związki żelaza (głównie siarczki) + tlenek niklu (II) lub związki żelaza (głównie siarczki) + tlenek kobaltu

Tabela III. Wyznaczone wartości współczynnika załamania światła dla próbki dowodowej (A) i porównawczej (B).

Pomiar	Współczynnik załamania światła (RI)	
	Próbka A	Próbka B
1	1,51907	1,51907
2	1,51909	1,51906
3	1,51903	1,51908
4	1,51898	1,51914
5	1,51896	1,51913

Tabela IV. Słowne odpowiedniki wartości ilorazu wiarygodności określające siłę wsparcia dla hipotezy prokuratora (H_p)*.

Przedział wartości ilorazu wiarygodności	Siła wsparcia dla hipotezy H_p
1 – 10	słabe
10 – 100	umiarkowane
100 – 1000	umiarkowanie silne
1000 – 10000	silne
powyżej 10000	bardzo mocne

* - analogiczne odpowiedniki można zastosować dla hipotezy H_d .



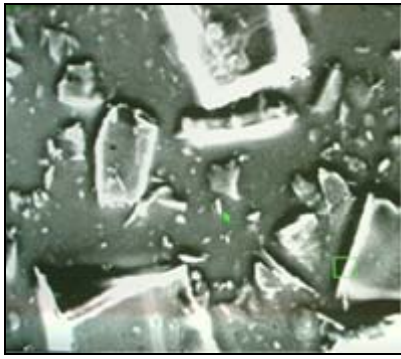
Fot. 1. Otrzepiny zabrane w plastikowej szalce Petriego (fot. Jerzy Szot).



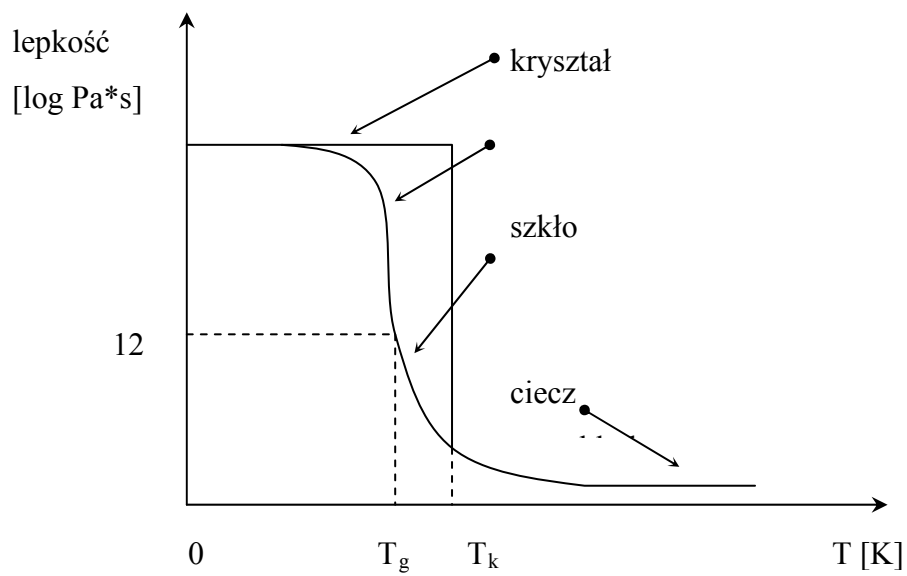
Fot. 2. Lej stosowany w Instytucie Ekspertyz Sądowych w Krakowie w procesie odzyskiwania okruchów szkła metodą szrotkowania (fot. Jerzy Szot).



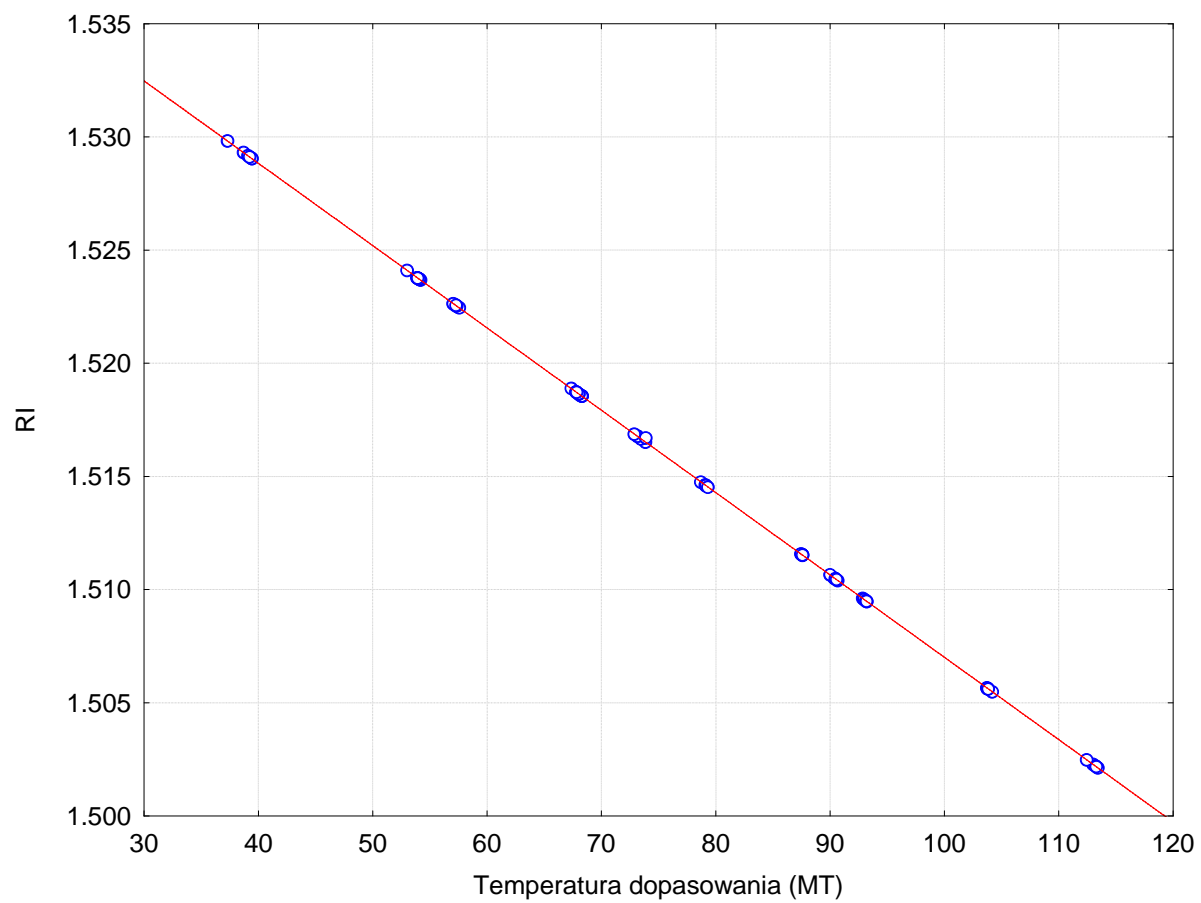
Fot. 3. Zestaw GRIM - analizator GRIM (A), mikroskop (B), stolik grzewczy (C), kamera TV (D) oraz monitor (E).



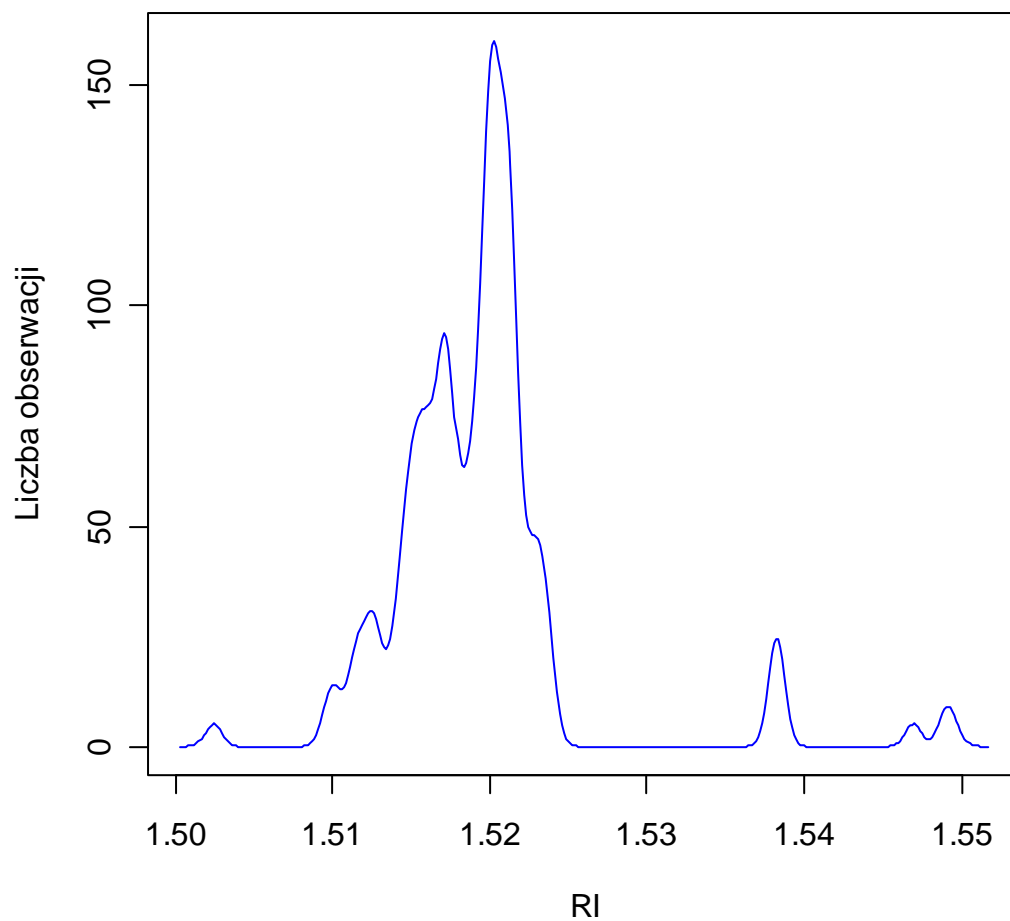
Fot. 4 Obraz zanurzonych okruchów szkła w oleju immersyjnym.



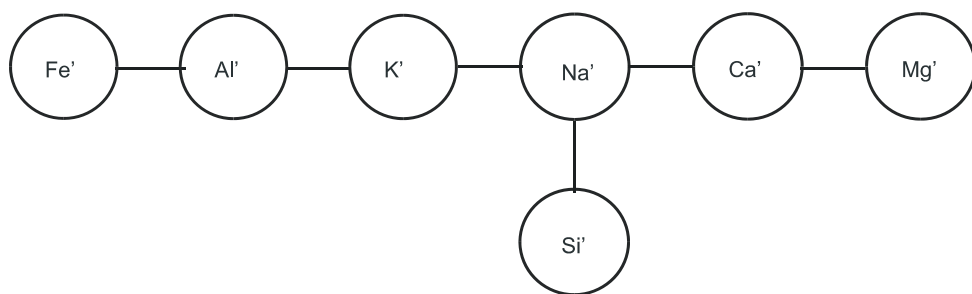
Ryc. 1. Schemat ukazujący różnicę w przejściu fazowym ze stanu stałego w cieczy pomiędzy szkłem i kryształem.



Ryc. 2.



Ryc. 3. Rozkład wartości współczynnika załamania światła zebranych w bazie danych Instytutu Ekspertyz Sądowych w Krakowie.



Ryc. 4.