

COMPARATIVE STUDY OF GLASS MICROTRACES IN THE CASE OF BREAKING INTO A CAR

Zuzanna BROŹEK-MUCHA

Institute of Forensic Research, Cracow

Grzegorz ZADORA

Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Cracow

ABSTRACT: A comparative study of small glass fragments taken from the clothes of two suspected people as evidence as well as samples collected from a broken car side window as comparative material was performed. The study included the quantitative elemental analysis by means of a scanning electron microscope with an energy dispersive X-ray spectrometer as well as a statistical interpretation of the obtained results using cluster analysis. The sets of evidence and the comparative material revealed a similarity in the chemical contents and so, the conclusion was drawn that they might have been fragments from the same glass object.

KEY WORDS: Forensic comparison; Glass classification/discrimination; Elemental analysis; Multivariable analysis of variance; Cluster analysis.

Z Zagadnień Nauk Sądowych, z. XXXIX, 1999, 122–132

Received 28 September 1998; accepted 16 March 1999

INTRODUCTION

Comparative examination of samples is one of the main tasks in criminalistics. It usually concerns objects of a similar elemental composition and similar physical properties. Glass as evidence material often occurs in very small quantities, such as micro-fragments found directly on clothes or among remains such as grains of sand and soil and little fragments of plastics on the substrate. Thus, investigations of glass samples require sensitive analytical methods providing satisfactory results from small amounts of the examined material. One such method is the quantitative elemental analysis using a scanning electron microscope with an energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX). The obtained results are then elaborated with the use of suitable methods of statistical analysis. Such an approach has been successfully utilised for the classification of different types of glass samples on the grounds of their elemental composition [1]. For differentiation among glass samples the rule of “3 sigma” has been widely used until recently, however it may lead to the wrong assessments of the final results, especially those obtained in a case of very similar contents [2]. Thus, nowadays with an

increasing frequency methods of multivariable analysis of variance, e.g. cluster analysis, are being applied for a reliable discrimination between samples. Such an approach to an interpretation of the analytical results was presented in the reported case.

CASE REPORT

On the night of 15/16 September 1997, the police apprehended two men breaking into a Volkswagen Jetta and trying to steal it. The window on the right side door of the car was broken. Samples of glass pieces present on the driver's seat and those on the driver passenger's seat were collected separately and placed into two plastic containers as comparative material and labelled A and B, respectively. The police preserved two pairs of trousers which the suspects were wearing at the event as evidence material. The Regional Headquarters of the Police decided to send both the evidence and the comparative materials to the Institute of Forensic Research, Cracow in order to establish whether glass micro-traces were present on the trousers taken from the people suspected of attempting a break-in and a robbery of a Volkswagen Jetta car and also whether they matched glass fragments collected from inside the car.

MATERIALS AND METHODS

During an examination of the provided pairs of trousers from both suspects, by eye and with the use of a SMXX Carl Zeiss Jena optical microscope, microtraces reminiscent of glass were found. Seven such objects were separated in the case of one suspect (set K) and eleven in the case of the other suspect (set S). From the sets A and B of the comparative material several fragments were chosen, washed first in acetone (p.p.a.) and then in distilled water and crushed. With the use of an optical microscope, small glass fragments of possibly smooth and flat surfaces, no bigger than 1 mm in length were selected for examinations. Both the evidence material, sets K and S, and the comparative material, sets A and B, were placed on aluminium stubs covered with self-adhesive carbon tabs and then carbon coated using a SCD050 sputter, Bal-Tech, Switzerland. The prepared samples were put into a sample chamber of a scanning electron microscope JSM-5800, Jeol, Japan with an energy dispersive X-ray spectrometer Link ISIS 300, Oxford Instruments, U.K. The quantitative elemental analysis was carried out for every glass fragment from three up to five places in the SEM-Quant option. The examined fragments were numbered subsequently with one or two dig-

its and the number of the measurement of the same fragment was assigned with one digit at the last place, e.g. k12 and a45 represent the second measurement of the first glass fragment of set K and for the fifth measurement of the fourth glass fragment of set A, respectively. The statistical calculations (in order to elaborate the results obtained) were performed using a Statgraphics Plus programme, Manugistics Inc., USA.

RESULTS AND DISCUSSION

From the qualitative and quantitative elemental analysis it was established that among seven objects of set K: two revealed the contents similar to silica, one to mica and four were pieces of glass. All eleven glass pieces of set S revealed the elemental composition typical for glass. Every studied glass fragment was described by seven parameters, i.e. concentrations of the following elements: O, Na, Mg, Al, Si, S and Ca. Average values of element contents in glass fragments within each set of the evidence material, K and S, as well as of the comparative material, A and B, were calculated and listed in Table I together with data for a control sample, CON, taken from a car window sheet not related to the reported case. The control material was selected from a glass collection, used in the Institute of Forensic Research for its own studies, so that it contained the same qualitative and a similar quantitative element contents as the material being the subject of the expertise.

TABLE I. MEAN VALUES OF THE ELEMENT CONCENTRATIONS [WT. %] IN THE STUDIED SETS OF GLASS FRAGMENTS TOGETHER WITH THE STANDARD DEVIATIONS IN BRACKETS.

Element	Set				
	A	B	C	D	E
O	49.69 (0.70)	50.87 (0.95)	52.44 (1.43)	51.01 (1.28)	44.33 (1.75)
Na	9.62 (0.64)	10.08 (0.17)	9.86 (0.38)	10.30 (0.23)	9.67 (0.14)
Mg	2.19 (0.06)	2.19 (0.04)	2.12 (0.11)	2.16 (0.07)	2.58 (0.53)
Al	0.01 (0.03)	0.02 (0.05)	0.08 (0.09)	0.32 (0.27)	0.42 (0.03)
Si	33.08 (1.21)	31.62 (0.82)	30.23 (1.24)	31.32 (1.13)	36.61 (1.57)
S	0.05 (0.05)	0.08 (0.04)	0.10 (0.06)	0.12 (0.03)	0.19 (0.02)
Ca	5.30 (0.23)	5.10 (0.28)	5.12 (0.46)	4.75 (0.36)	6.01 (0.14)

The mean values of element concentrations together with standard deviations sigma allow to classify all of the considered glass samples to a group of

windows and car windows, according to a glass classification scheme worked out earlier [1], as well as to compare the samples using, e.g. the rule of “3 sigma”. Thus, taking into account the mean contents of each element, subsequently one can observe that the differences between them did not exceed the range of “3 sigma” for all of the data sets, including the control set.

Nevertheless, considering the “3 sigma” rule as being insufficiently selective for a trustful differentiation between materials of a similar composition, the assessment of the resemblance of the examined glass fragments of the evidence, comparative and control material, was performed taking into account concentrations of all of the seven elements simultaneously. For this purpose the cluster analysis was applied [3], where all of the single measurements of the glass pieces belonging to sets A, B, K, S and CON, represented by concentrations C_i of the seven chemical elements (seven-variable analysis), were taken into account. The distance between measurements, e.g. between two subsequent measurements of glass fragment k1, i.e. k11 and k12 were calculated as Squared Euclidean Distance according to the following formula:

$$D_{k_1k_2} = \sum_i (C_{ik_1} - C_{ik_2})^2,$$

where i represents the following elements: O, Na, Mg, Al, Si, S and Ca. The Furthest Neighbour Method was chosen as the clustering method. A detailed discussion on the statistical methods used will be the subject of a separate publication [4].

In the first stage, it was checked whether or not the elemental composition of glass pieces within the examined sets A, B, K, S and CON could be accounted for being homogenous. The calculations confirmed a similarity in the elemental composition of the glass pieces within sets A, B and K, except for one piece in every of these sets. In the case of set S four glass pieces significantly differed from the remaining ones and also they did not reveal any similarity in the elemental composition to each other. The differing glass pieces were omitted, so in further investigations sets A, B, K and S included 8, 9, 6, and 7 glass fragments, respectively.

Then, in order to compare the evidence and the comparative material, the cluster analysis was carried out for the following pairs of data sets: A + K, B + K, A + S, B + S and additionally A + B in order to assess the resemblance of two independent sets of the comparative material coming from the same glass object (the police statement included information about only one window sheet broken). Results of the cluster analysis can be presented in the form of dendrograms.

The most important property of a dendrogram is that two similar objects are closely connected to each other. These objects are either single analytical

results or sets of a number of results called clusters. In the case of glass samples originating from two glass objects, a dendrogram should consist of clusters built in such a manner that the results of measurements obtained from one of the samples are included in one cluster. For two glass samples taken from the same glass object one should expect a dendrogram concentrated together and not creating separate clusters from the results obtained for both samples.

Dendrograms achieved for the considered pairs of sets revealed features of the last of the described types: elements of the analysed sets were mixed together on the level of single analytical results and did not create separate clusters. Such a result, exhibiting the possibility of the same origin of the examined glass samples, was obtained not only for the sets A and B of the comparative material itself (Figure 1) but also for each pair of the evidence and the comparative sets together, among which a dendrogram for A + K pair was selected as an example and presented in Figure 2.

Fig. 1. A dendrogram resulting from the cluster analysis obtained for the comparative sets A and B.

Fig. 2. A dendrogram resulting from the cluster analysis obtained for the evidence set K and the comparative set A.

In order to check whether the application of statistical calculations with the use of a computer program was necessary for samples similar to each other within “3 sigma” range, cluster analysis for the following pairs of sets were performed: CON + A, CON + B, CON + K and CON + S. Dendrograms obtained for these cases were of the first type described above, i.e. elements of each set were collected within separate clusters. As examples, dendrograms for the control sample CON and the comparative sample A (figure 3) and also for the control sample CON and the evidence sample K (figure 4) were presented. The control sample originating from an independent source

Fig. 3. A dendrogram resulting from the cluster analysis obtained for the control set CON and the comparative set A.

other than those of the reported case was differentiated from every material related to the case. It has been proved using this method that objects of a similar chemical content, which may not be differentiated with “3 sigma” rule, can be successfully discriminated by means of the cluster analysis. Resignation from a more precise discrimination method, such as cluster analy-

Fig. 4. A dendrogram resulting from the cluster analysis obtained for the control set CON and the evidence set K.

sis and relying on the rough “3 sigma” rule in the case of similar, though of a different origin, samples may lead to false statements on their identity.

The final conclusion of the performed examination was that it could not be excluded that glass pieces recovered from clothes of the two suspects and the comparative material came from the same car window sheet.

References:

1. Brożek-Mucha Z., Zadora G., Differentiation between various types of glass using SEM-EDX elemental analysis. A preliminary study, *Z Zagadnień Nauk Sądowych* 1998, vol. XXXVII, s. 68–89.
2. Curran J.M., Triggs C.M, Almirall J. R. [et al.], The interpretation of elemental composition measurements from forensic glass evidence: part I, *Science and Justice* 1997, vol. 64, pp. 241–244.
3. Everitt B. S., Cluster analysis, Arnold, Oxford 1993.
4. Zadora G., Brożek-Mucha Z., Zastosowanie wybranych metod analizy statystycznej w kryminalistycznych badaniach szkła, *Z Zagadnień Nauk Sądowych* [w przygotowaniu].

BADANIA PORÓWNAWCZE MIKROOKRUCHÓW SZKŁA W PRZYPADKU WŁAMANIA DO SAMOCHODU

Zuzanna BROŻEK-MUCHA, Grzegorz ZADORA

WSTĘP

Badania porównawcze stanowią jedno z ważniejszych zadań kryminalistyki. Dotyczą one z reguły obiektów o podobnym składzie chemicznym i podobnych właściwościach fizycznych. Szkło jako materiał dowodowy występuje często w bardzo małych ilościach w postaci mikrookruchów znajdujących bezpośrednio na odzieży bądź na podłożu pośród innych mikrośladów: ziaren piasku, gleby, fragmentów tworzyw sztucznych itp. Badania szkła wymagają więc czułych metod analitycznych dających rzetelne wyniki nawet przy niewielkiej ilości badanego materiału. Metodą taką jest np. ilościowa analiza pierwiastkowa z zastosowaniem elektronowego mikroskopu skaningowego i spektrometru promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (SEM-EDX). Uzyskane wyniki opracowuje się przy użyciu odpowiednich metod analizy statystycznej. Podejście takie zostało z powodzeniem wykorzystane do klasyfikacji próbek pochodzących z różnych grup użytkowych szkła według ich składu pierwiastkowego [1]. Do rozróżniania próbek szkła do niedawna powszechnie stosowano regułę „3 sigma”, która jednak może prowadzić do błędnych ocen w przypadku próbek o zbliżonym składzie [2]. Dlatego też lepszemu narzędzia do porównywania próbek poszukuje się m.in. pośród metod wielowymiarowej analizy wariancji, np. analizy skupień. Ten sposób opracowania wyników pomiarowych zastosowano w prezentowanym przypadku.

OPIS PRZYPADKU

W nocy z 15 na 16 września 1997 roku policja zatrzymała dwóch mężczyzn pod zarzutem usiłowania kradzieży samochodu osobowego marki Volkswagen Jetta. Szyba prawych bocznych drzwi samochodu była rozbita. Próbki okruchów szkła znajdujących się na fotelu kierowcy oraz na fotelu pasażera obok kierowcy zostały pobrane do osobnych fiolek plastikowych jako materiał porównawczy w sprawie i oznaczone odpowiednio literami A i B. Jako materiał dowodowy policja zabezpieczyła do dalszych badań spodnie, które podejrzani mieli na sobie w chwili zatrzymania. Postanowieniem Komendy Rejonowej Policji powyższe dowody rzeczowe zostały przesłane do Instytutu Ekspertyz Sądowych w celu stwierdzenia, czy na spodniach osób podejrzanych o usiłowanie kradzieży samochodu połączonej z włamaniem występują odpryski szkła, a jeśli tak, to czy odpowiadają one próbkom szkła pobranym z wnętrza samochodu.

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

W trakcie oględzin obydwu par spodni dostarczonych do badań, ujawniono wzrokowo oraz za pomocą mikroskopu optycznego SMXX firmy Carl Zeiss Jena mikroślady przypominające wyglądem okruchy szklane. Siedem takich okruchów znaleziono w przypadku jednego z podejrzanych (zbiór K) oraz 11 okruchów w przypadku drugiego podejrzanego (zbiór S). Z materiału porównawczego A i B pobrano po kilka fragmentów szkła, które umyto w acetonie (cz.d.a.), przepłukano wodą destylowaną i pokruszono. Posługując się mikroskopem optycznym, wybrano do badań drobiny szkła o możliwie gładkich powierzchniach oraz o wymiarze liniowym rzędu 1 mm. Zarówno zbiory mikrośladów dowodowych K i S, jak i wybrane fragmenty materiału porównawczego A i B, umieszczono na stolikach mikroskopowych z samoprzylepnymi krążkami węglowymi i pokryto warstwą węgla w napyłarce SCD 050 firmy Bal-Tech (Szwajcaria). Tak przygotowany materiał umieszczono w komorze próbek elektronowego mikroskopu skaningowego JSM-5800 firmy Jeol (Japonia) sprzężonego ze spektrometrem promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii Link ISIS 300 firmy Oxford Instruments (Wielka Brytania). Przeprowadzono ilościową analizę pierwiastkową każdego okrucha szklanego w opcji SEM-Quant w trzech do pięciu miejscach. Badane okruchy opisane zostały kolejno jedną lub dwiema cyframi, a dodatkowo pojedyncza cyfra na ostatnim miejscu określała numer pomiaru tego samego okrucha, np. k12 i a45 oznaczały odpowiednio drugi pomiar pierwszego odłamka ze zbioru K oraz piąty pomiar czwartego odłamka ze zbioru A. Obliczenia statystyczne w celu interpretacji uzyskanych wyników zostały przeprowadzone za pomocą programu komputerowego Statgraphics Plus firmy Manugisitics Inc. (Stany Zjednoczone).

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na podstawie jakościowej i ilościowej analizy pierwiastkowej stwierdzono, że spośród pobranych do badań siedmiu okruchów należących do grupy K dwa odpowiadały składem chemicznym krzemionce, jeden miedzi, a pozostałe cztery były okruchami szkła. Każdy z jedenastu okruchów ze zbioru S miał skład pierwiastkowy typowy dla szkła. Wszystkie rozpatrywane okruchy szklane zostały opisane przez siedem parametrów, którymi były zawartości następujących pierwiastków chemicznych: O, Na, Mg, Al, Si, S oraz Ca. Obliczono średnie zawartości tych pierwiastków w okruchach szklanych z poszczególnych zbiorów materiału dowodowego (K i S) oraz porównawczego (A i B) i zestawiono je w tabeli I wraz z danymi dla próbki kontrolnej (CON) szkła szyby samochodowej nie związanej ze sprawą. Materiał kontrolny wybrano z kolekcji szkła do badań prowadzonych w Instytucie Ekspertyz Sądowych tak, aby zawierał te same pierwiastki w podobnych ilościach, co materiał będący przedmiotem ekspertyzy. Przedstawione w tabeli I średnie zawartości pierwiastków wraz z odchyleniami standardowymi sigma pozwalają z jednej strony zaklasyfikować badane próbki szkła do grupy szkła szyb okiennych i samochodowych według opracowanego wcześniej schematu klasyfikacji szkła [1], a z drugiej strony porównać je, np. za pomocą reguły „3 sigma”. Rozpatrując bowiem kolejno średnie zawartości każdego pierwiastka z osobna zaobserwować można, że różnice pomiędzy nimi mieszczą się w gra-

nicach trzech odchyłeń standardowych dla wszystkich zbiorów danych, w tym także dla zbioru kontrolnego.

Niemniej jednak, uznając regułę „3 sigma” za zbyt mało selektywną do rzetelnej dyskryminacji materiału o bardzo podobnym składzie, przeprowadzono ocenę wzajemnego podobieństwa rozpatrywanych odłamków szkła dowodowego, porównawczego oraz kontrolnego poprzez jednoczesne porównanie stężeń siedmiu pierwiastków. W tym celu zastosowano jedną z metod wielowymiarowych analiz wariacji: analizę skupień [3], w której rozpatrywane były pojedyncze wyniki pomiarowe każdego elementu zbiorów A, B, K, S oraz CON reprezentowane przez zestaw stężeń Ci siedmiu pierwiastków (analiza siedmioczynnikowa). Różnice pomiędzy wynikami, np. dwoma kolejnymi pomiarami fragmentu szkła k1, tj. k11 i k12, wyrażone były przez kwadrat odległości Euklidesowej w sposób następujący:

$$D_{k_{11}, k_{12}} = \sum_i (C_{ik_{11}} - C_{ik_{12}})^2,$$

gdzie i oznacza stężenia kolejnych pierwiastków: O, Na, Mg, Al, Si, S oraz Ca. Jako metodę skupiania zastosowano metodę najdalszego sąsiedztwa. Szerszy opis zastosowanych w pracy analiz statystycznych zostanie przedstawiony w odrębnej publikacji [4].

W pierwszym etapie zbadano, czy skład chemiczny okruszków szkła w obrębie każdego z analizowanych zbiorów A, B, K, S i CON można uznać za jednorodny. Obliczenia wykazały, że w obrębie zbiorów A, B i K okruszki szklane, z wyjątkiem jednego w każdym zbiorze, mają podobny skład ilościowy. W przypadku okruszków ze zbioru S cztery istotnie różniły się od pozostałych, a jednocześnie nie wykazywały między sobą podobieństwa w składzie pierwiastkowym. Okruszki znacznie różniące się od pozostałych zostały odrzucone, tak że zbiory A, B, K i S brane pod uwagę w dalszych etapach badań zawierały odpowiednio: 8, 9, 3 i 7 okruszków szklanych.

Następnie w celu porównania materiału dowodowego i porównawczego przeprowadzono analizę skupień dla następujących par zbiorów danych: A + K, B + K, A + S, B + S oraz dodatkowo A + B, aby ocenić podobieństwa dwóch niezależnych zbiorów fragmentów tego samego obiektu szklanego (w postanowieniu policji zawarta była informacja o jednej tylko rozbitej szybie samochodowej). Rezultaty analizy skupień można przedstawić graficznie w postaci dendrogramów.

Najważniejszą cechą dendrogramów jest to, że dwa obiekty podobne do siebie są ze sobą bezpośrednio powiązane. Tymi obiektami mogą być pojedyncze wyniki i/lub zbiory złożone z kilku wyników, zwane skupieniami. W przypadku próbek pochodzących z różnych przedmiotów szklanych uzyskany dendrogram powinien składać się ze skupisk zbudowanych tak, że w skład jednego skupiska wchodzi wyniki uzyskane dla jednej próbki. Jeśli dwie próbki pochodzą z tego samego przedmiotu szklanego, dendrogram zazwyczaj zbudowany jest z pojedynczego skupienia lub kilku skupień, w skład których wchodzi wyniki otrzymane dla obu analizowanych próbek, wzajemnie ze sobą wymieszane.

Dendrogramy otrzymane dla badanych par zbiorów wykazały cechy tego ostatniego typu: elementy badanych zbiorów były wymieszane już na poziomie pojedynczych wyników i nie tworzyły oddzielnych skupisk. Wynik taki, wskazujący na możliwość pochodzenia badanego materiału z tego samego przedmiotu szklanego, uzyskano nie tylko dla przypadku zbiorów samego materiału porównawczego A i B (ryci-

na 1), lecz także w obrębie każdej z par zbiorów materiału dowodowego i porównawczego, z których, jako przykład na rycinie 2, przedstawiono dendrogram dla pary A + K.

W celu sprawdzenia zasadności stosowania obliczeń komputerowych do opracowania danych, których podobieństwo wykazano na podstawie prostej reguły „3 sigma”, przeprowadzono analizę skupień dla zbiorów: CON + A, CON + B, CON + K oraz CON + S. Dendrogramy uzyskane dla powyższych przypadków reprezentowały pierwszy typ, tzn. elementy tych par zbiorów tworzyły oddzielne skupienia. Dla przykładu na rycinie 3 przedstawiono dendrogramy uzyskane dla próbki kontrolnej CON i porównawczej A, zaś na rycinie 4 dla próbki kontrolnej CON i dowodowej K. Próbką kontrolną szkła pochodzącego z innego, nie związanego z opisaną sprawą źródła, została jednoznacznie odróżniona od wszystkich materiałów z tą sprawą związanych. W ten sposób wykazano, że przedmioty o podobnym składzie ilościowym, nierozróżnialne metodą „3 sigma”, mogą jednak zostać rozróżnione za pomocą analizy skupień. Zaniechanie bardziej precyzyjnej metody dyskryminacji próbek, jaką jest analiza skupień i poprzestanie na regule „3 sigma” w przypadku próbek różnych przedmiotów szklanych, ale posiadających podobny skład chemiczny, mogłoby prowadzić do nieprawdziwych wniosków o ich identyczności.

Ostatecznym wnioskiem z przeprowadzonych badań było stwierdzenie, iż nie można wykluczyć, że ujawnione na odzieży podejrzanych odłamki szkła pochodziły z tej samej szyby samochodowej, co materiał porównawczy.