

# EXAMINATION OF THE REFRACTIVE INDEX OF SELECTED SAMPLES OF GLASS FOR FORENSIC PURPOSES

Grzegorz ZADORA

*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Cracow  
& Institute of Forensic Research, Cracow*

**ABSTRACT:** In the current work results of determinations of refractive index by the immersion method using a GRIM system were presented. 93 samples of glass collected in Poland from car windshields, window panes, car headlamps and glass containers were analysed. In this work an evaluation of the obtained results by chemometric methods was also presented. These chemometric methods are used to solve the problem of comparison of traces on the basis of values of refractive index determined for them.

**KEY WORDS:** Refractive index; Immersion method of refractive index determination; GRIM system; Glass microtraces; Differentiation of glass samples.

*Z Zagadnień Nauk Sądowych, z. XLV, 2001, 36-51  
Received 19 February 2001; accepted 21 March 2001*

## INTRODUCTION

Glass, being widespread in the environment of man, is an evidence material that is often studied. The kinds of examinations that glass experts are expected to perform depend on the size of the glass fragments available. In the case of larger fragments (e.g. fragments of a car-headlamp or pieces of window-glass), fingerprints are firstly secured from the surface and appropriate examinations are carried out in order to identify the person that committed the crime. Then, the possibility of performing mechanical examinations is considered, among other things ascertaining whether the secured piece of evidence can be matched to fragments of a comparative object – hence identifying the object. Only if the above examinations do not provide results are physicochemical studies carried out.

Physico-chemical examinations are usually performed on glass fragments of size not exceeding 1 mm<sup>2</sup>, as it is this type of fragment which remains for the longest duration on the surface of clothes, shoes and hair, both of the victim and the suspect.

One of the oldest and most efficient methods of studying small glass fragments is to determine their refractive index ( $RI$ ) by the immersion method [10]. Nowadays, a kit called the glass refractive index measurer (GRIM) [12] is used for this purpose in forensic laboratories. The kit consists of a microscope, a TV camera, a heating stage and a computer serving to direct and register the measured signal. Measurement automation allows determination of the  $RI$  value of the glass sample with accuracy up to  $10^{-4}$ .

So far the results obtained by this method for various glass-use types have not been helpful in the classification of glass samples [4, 6]. This is due to the fact that ranges of  $RI$  values for the most common glass-use groups overlap to a significant degree. It is, however, possible to solve problems related to comparison of glass samples (i.e. evidence and comparison glass samples) for forensic purposes by this method.

The aim of this paper is a presentation of the technique of determination of the refractive index value in glass microtraces by the immersion method using a GRIM set. The theory underlying the GRIM technique is described and, furthermore, the results of refractive indices determinations for glass samples collected in Poland are presented and discussed. Chemometric and statistical methods widely used in solving problems of glass samples comparison on the basis of determined refractive index values are also discussed.

## MATERIALS AND INVESTIGATIONS

### Objects studied

During our investigations, microtraces taken from car window-screens and window panes, and from car headlamps and glass containers were analysed. The numbers of objects in particular groups which were examined are shown in Table I.

TABLE I. NUMBERS OF EXAMINED SAMPLES IN PARTICULAR GLASS GROUPS

Group	Notation	Number of samples
Car windows	c	54
Window panes	w	13
Car headlamps	h	19
Glass containers	p	7

### The GRIM technique

In this technique, a glass microtrace is immersed in immersion (silicon) oil and placed on a microscope plate. The sample is then lit with a monochromatic beam and observed under an optical microscope by a camera. Usually line D of sodium ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ ) is chosen for the lighting. At room temperature the image observed under a microscope reveals well-defined edges of a microtrace immersed in immersion oil, as the values of refractive indices for glass and oil are different. The refractive indices of oil and microtraces change with increasing temperature. Nevertheless, the change in the case of oil is larger than the change for glass microtraces. In the course of measurement, the immersion oil together with the immersed glass microtrace are heated up to a temperature at which the observed edge of the microtrace becomes invisible. It is assumed that at this temperature the values of refractive indices of the oil and the glass are equal. This temperature is known, in the GRIM technique, as the matching temperature ( $MT$ ). Knowing the  $MT$  value, it is possible to determine the refractive index from a calibration curve  $RI = f(MT)$ , which is drawn on the basis of measurements of standard glass samples performed in the same conditions as the measurements of the studied glass samples, i.e. using the same immersion oil (silicon oil) and monochromatic light of the same wavelength. Accurate determination of  $MT$  is carried out by determination of the so-called heating temperature ( $HT$ ) and cooling temperature ( $CT$ ). The heating temperature,  $HT$ , is the temperature at which the edge of a microtrace immersed in immersion oil vanishes during heating of the sample. After its determination the sample is heated further until the moment of re-appearance of the observed edge. Then the analysed sample is cooled down until it reaches a temperature at which the microtrace edge vanishes again. This is the cooling temperature,  $CT$ . The matching temperature,  $MT$ , is calculated as the mean value of  $HT$  and  $CT$ .

The technical data of the GRIM set used for measurements are shown in Table II.

TABLE II. TECHNICAL DATA OF THE GRIM SET

Appliance	Type
Microscope	Leitz Dialux 200
Camera	RCA model no. TC 10005U01X
Hot stage	Mettler FP82HT
Optical filter	Yellow filter – 589 nm

Measurements of refractive index values were performed in the following way: the glass sample was preliminarily smashed, and then from one to

three microtraces were selected and placed in silicon oil. It was experimentally assumed that an edge which is appropriate for measurement is one for which the determined difference between *CT* and *HT* is contained in the range of 0–3°C. For each glass sample nine *RI* values were measured.

### Chemometric and statistical methods

As mentioned in the introduction, the problem of comparison of glass samples for forensic purposes can be solved using refractive indices. The simplest model serving to solve this problem was presented by Evett in a publication [3] for the following situation:

- a)  $n$  fragments of broken window pane D were secured;
- b)  $m$  fragments were recovered from a suspect's clothes and hair, which were later treated as originating from the same source P;
- c) only one measurement of *RI* was performed for each microtrace.

Moreover, it was assumed for the model:

- a) values of *RI* measured within the same object have a normal distribution with the central point *RIP* (refractive index parameter) being the value characteristic for the given window pane;
- b) each window has a different *RIP* value;
- c) the shape of the distribution of possible *RIP* values within a population of windows is not defined;
- d) the variance ( $\sigma^2$ ) of determined *RI* values is the same for each window pane and this value is known;
- e) recovered fragments originate from window pane P, which was determined by other analytical methods.

In the proposed model it was also assumed that the true value of *RIP* could not be accurately ascertained. It could be estimated on the basis of *RI* values determined for  $m$  questioned microtraces ( $RI_{P_j}$ ) and  $n$  comparative microtraces ( $RI_{D_i}$ ).

The following formulae could be written for the considered model:

$$RI_{D_i} \sim N(RIP_D, \sigma^2); \quad \{1\}$$

$$RI_{P_j} \sim N(RIP_P, \sigma^2). \quad \{2\}$$

Since it was assumed that distributions of  $RI_{D_i}$  and  $RI_{P_j}$  are normal distributions and the calculated means of  $RIP_D$  {3} and  $RIP_P$  {5} have a variance ( $\sigma^2$ ) which is the same for all window panes, thus in this situation formulae {1} and {2} could be written as formulae {4} and {6}:

$$RIP_D = \frac{\sum_{i=1}^n RI_{D_i}}{n}; \quad \{3\}$$

$$RI_{Di} \sim N(RIP_D, n); \quad \{4\}$$

$$RIP_P = \frac{\sum_{j=1}^m RI_{Pj}}{m}; \quad \{5\}$$

$$RI_{Pj} \sim N(RIP_P, \sigma^2/m). \quad \{6\}$$

As mentioned earlier, in the model considered by Evett it was assumed that microtraces  $m$  and  $n$  were parts of the same glass object, therefore one could put forward the hypothesis (the null hypothesis) given by formula {7}.

$$H_0: RIP_D - RIP_P = 0. \quad \{7\}$$

From formulas {3} and {4} one can derive the formula {8}:

$$\frac{RIP_D - RIP_P}{\sqrt{\sigma(1/m + 1/n)}} \sim N(0, 1). \quad \{8\}$$

Notation  $N(0, 1)$  means a standardised normal distribution. On the basis of experiments it was ascertained that the probability of acceptance of the hypothesis described by formula {7}, in the case of comparison of glass objects on the basis of their  $RI$  values, should be accepted as being at the level of 99%.

In the case of a standardised normal distribution this means that when the calculated value of the left side of formula {8} is within the range  $(-2.58; +2.58)$ , one may state that microtraces  $m$  and  $n$  are most probably taken from the same object. When the calculated value is outside this range, then it is justified to state that fragments  $m$  and  $n$  originate from two different objects.

An equivalent model to that proposed by Evett is one obtained by using the t-Student test. It is worthwhile mentioning that this model also assumes the equality of variance of  $RI$  determinations for the compared objects and applies the null hypothesis expressed by formula {7}. Then the value of parameter  $t$  is calculated from formula {9}:

$$t = \frac{RIP_D - RIP_P}{\left( \sqrt{\frac{(m-1)s_P^2 + (n-1)s_D^2}{n+m-2} \cdot \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{n} \right)} \right)}; \quad \{9\}$$

where:  $s_D^2$ ;  $s_P^2$  – variances calculated for questioned glass samples  $D$  (formula {10}) and comparative glass samples  $P$  (formula {11}):

$$s_D^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (RIP_D - RI_{Di})^2}{n-1}; \quad \{10\}$$

$$s_D^2 = \frac{\sum_{j=1}^m (RIP_p - RI_{p_j})^2}{m-1}. \quad \{11\}$$

The null hypothesis is accepted as true (not rejected) when the calculated value of parameter  $t$  (from formula {10}) is less than or equal to the critical value of parameter  $t$ , which is taken from tables for the assumed significance level  $\alpha$  (in the considered model  $\alpha = 0.01$ ) and  $df = n + m - 2$  degrees of freedom.

Evetts model assumes that the variance of  $RIP$  is constant for the compared glass samples. Analysis of distribution of variance of  $RIP$  [6, 7, 8] obtained by means of the GRIM technique did not confirm this assumption. Therefore the above mentioned model should be verified. A correct solution to the problem of comparing glass samples using values of refractive index, in the case of different values of  $RIP$  variances in compared samples, was made possible by using a modification of the t-Student test (the Welch modification). The parameter  $v$  {12} is calculated in this test for the null hypothesis {7}:

$$v = \frac{RIP_D - RIP_p}{\sqrt{\frac{s_p^2}{m} + \frac{s_D^2}{n}}}. \quad \{12\}$$

The null hypothesis is accepted when the calculated value of parameter  $v$  is less than or equal to the critical value ( $t_{\alpha, df}$ ) of the t-Student distribution for degrees of freedom calculated from formula {13} and for an assumed significance level  $\alpha$  (in the considered model  $\alpha = 0.01$ ):

$$df = \frac{\left(\frac{s_p^2}{m} + \frac{s_D^2}{m}\right)^2}{\left(\frac{(s_p^2)^2}{m^2(m-1)} + \frac{(s_D^2)^2}{n^2(n-1)}\right)}. \quad \{13\}$$

The assumption that the value of  $RIP$  is a factor that distinguishes the compared window panes is also false. The presented study showed that many glass objects within the same use group could have the same value of  $RIP$ . Similarly, the assumption that microtraces recovered from clothes and hair came from the same source is not always correct. Therefore, the Evett [3] model was modified. Work on its improvement led to the elaboration of a model in which probabilities of acceptance of two alternative hypotheses concerning the questioned material were evaluated: the hypothesis that the analysed evidence microtraces come from the material being compared, and the opposite hypothesis – that the analysed evidence microtraces come from a different object.

## RESULTS AND DISCUSSION

The calibration curve was determined on the basis of results of measurements of  $RI$  for five glass standards. The obtained results are presented in Table III.

TABLE III. VALUES OF MATCH TEMPERATURES AND  $RI$  FOR STANDARD GLASS SAMPLES

Edge	Measurement	Standard sample				
		KF9	PK50	PK2	BK7	K7
A	1	57.11	64.01	71.13	74.80	89.86
	2	57.18	64.14	71.23	74.81	90.14
	3	57.14	64.29	71.05	74.89	89.79
B	1	56.91	64.43	71.00	74.58	88.99
	2	56.88	64.38	71.23	74.60	89.16
	3	56.89	64.40	71.26	74.63	89.21
C	1	56.68	64.61	71.38	74.63	89.63
	2	56.58	64.40	71.05	74.79	89.76
	3	56.73	64.46	71.25	74.53	89.83
Value of $RI$	1.5237	1.5207	1.5183	1.5169	1.5169	1.5114

The equation of the calibration curve was determined using data included in table II and the least squares method {14}:

$$RI = -0.000374 \cdot T [C] + 1.544905. \quad \{14\}$$

The calculated correlation coefficient equals  $-0.9998$ . Thus, one can conclude that equation {14} is a good description of the dependence of the refractive index of glass samples on the matching temperature. Distribution of  $RI$  values determined for glass samples within considered groups are presented in Figures 1 and 2. The ranges of  $RI$  values for particular glass groups overlap significantly, which confirms the lack of suitability of this feature in the working out of a classification scheme of glass samples.

Lambert and Evett [11] provide information about ranges of refractive index values of glass samples examined in Great Britain for forensic purposes. The ranges are totally or partially consistent with those obtained for glass samples collected in Poland (Table IV).

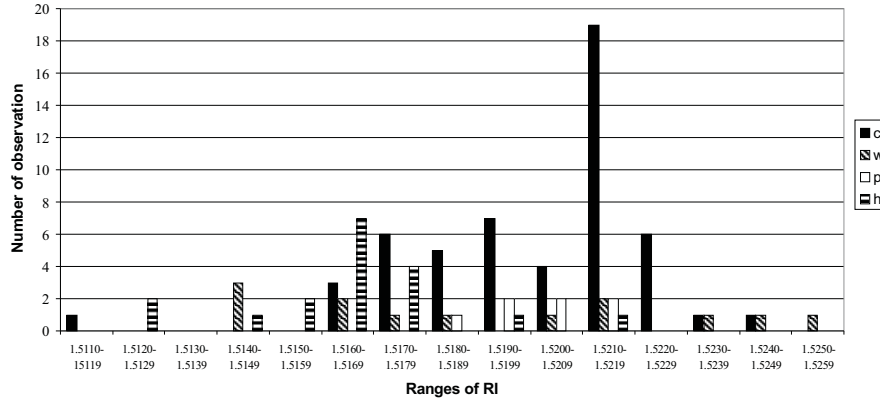


Fig. 1. Distribution of number of observation of glass samples of the considered use-type groups in chosen ranges of *RI* (c – car windows, h – car headlamps, p – containers, w – window panes).

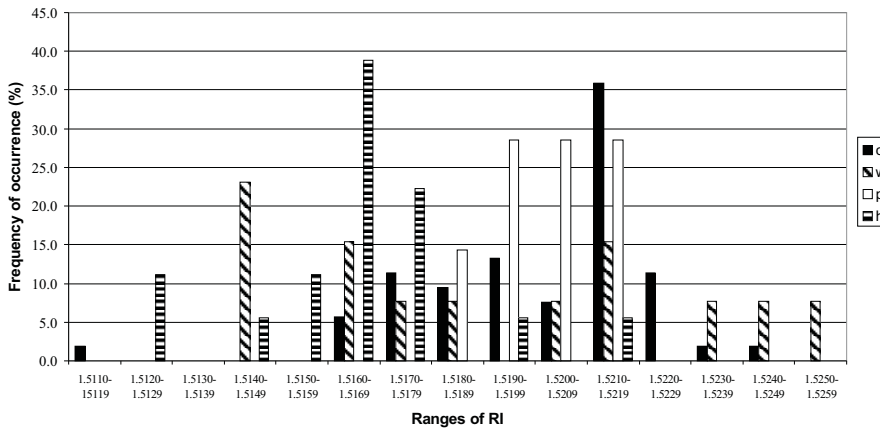


Fig. 2. Frequency of occurrence of glass samples of the considered use-type groups in chosen ranges of *RI* (c – car windows, h – car headlamps, p – containers, w – window panes).

TABLE IV. VALUES OF *RI* DETERMINED FOR GLASS SAMPLES COLLECTED IN GREAT BRITAIN AND IN POLAND

Group	Number of examined samples in:		Ranges of <i>RI</i> values in:	
	Poland	Great Britain	Poland	Great Britain
Window panes	13	5155	1.5140÷1.5257	1.5051÷1.5517
Glass containers	7	322	1.5187÷1.5219	1.4736÷1.5756
Car windows and car headlamps	73	1256	1.5111÷1.5247	1.5130÷1.5616



Therefore, one can conclude that ranges of *RIP* values of glass are similar within appropriate glass-use groups, regardless of the country of manufacture. Analysis of the obtained values of variance of *RIP* determinations (with a precision of  $10^{-4}$ ) for glass samples collected in Poland, showed that in 99% of samples the value of the variance was zero. These results would allow us to accept the hypothesis about the equality of variance of determinations of *RIP* values with the GRIM technique. One can suppose from the literature [4, 6] that examination of more glass samples, however, will reveal that the variance of determinations of *RI* values by means of the GRIM technique does not have a constant value.

## CONCLUSIONS

The presented results allow us to state that the *RI* value alone for an analysed glass sample constitutes insufficient information to classify it into a definite glass-use group. In order to categorize a glass microtrace into a definite use group, it is necessary to possess additional data, e.g. chemical composition. At present, the elemental content of glass is determined most often using such analytical methods as e.g. SEM-EDX [1, 13, 15, 16] or ICP-AES [10].

Although knowledge of the *RI* value for a glass sample does not allow classification into a glass group, it is possible to compare the *RI* values of two glass samples, with the aim of finding out whether they could originate from the same object. The significance of such a comparison can be estimated on the basis of the Bayes theorem [2, 5, 9, 10, 14].

### Acknowledgement:

The author is grateful to Dr. Zuzanna Brożek-Mucha, The Institute of Forensic Research, Cracow, for encouragement and criticisms offered in the course of writing this article. The research was performed by the author during a scholarship at the University of Strathclyde, Glasgow, Scotland under TEMPUS Project JEP 12236-97.

### 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, z. XXXVII, s. 68–89.
2. Curran J. M., Triggs C. M., Buckleton J. S. [et al.], Assessing transfer probabilities in a Bayesian interpretation of forensic glass evidence, *Science and Justice* 1998, vol. 38, pp. 15 – 21.
3. Evett I. W., The interpretation of refractive index measurement, *Forensic Science International* 1977, vol. 9, pp. 209–217.

4. Evett I. W., The interpretation of refractive index measurement II, *Forensic Science International* 1978, vol. 12, pp. 37–47.
5. Evett I. W., Buckleton J., The interpretation of glass evidence. A practical approach, *Journal of Forensic Science Society* 1990, vol. 30, pp. 215–223.
6. Evett I. W., Lambert J. A., The interpretation of refractive index measurement III, *Forensic Science International* 1982, vol. 20, pp. 237–245.
7. Evett I. W., Lambert J. A., Buckleton J. S., Further observations on glass evidence interpretation, *Science and Justice* 1995, vol. 35, pp. 283–289.
8. Evett I. W., Lambert J. A., Buckleton J. S., A Bayesian approach to interpreting footwear marks in forensic casework, *Science and Justice* 1998, vol. 38, pp. 241–247.
9. Kirk P. L., Density and refractive index – their application in chemical identification, Charles C. Thomas, Springfield 1951.
10. Koons R. D., Fiedler C., Rawalt R., Classification and discrimination of sheet and container glasses by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry and Pattern Recognition., *Journal of Forensic Sciences Society* 1988, vol. 3, pp. 49–67.
11. Lambert J. A., Evett I. W., The Refractive Index distribution of control glass samples examined by the Forensic Sciences Laboratories in the United Kingdom, *Forensic Science International* 1984, vol. 26, pp. 1–23.
12. Locke J., Underhill M., Automatic refractive index measurement of glass particles, *Forensic Science International* 1985, vol. 27, pp. 247–260.
13. Terry K. W., van Riessen A., Lynch B. F. [et al.], Quantitative analysis of glasses used within Australia, *Forensic Science International* 1985, vol. 25, pp. 19–34.
14. Walsh A. J., Buckleton J. S., Triggs C. M., A practical example of the interpretation of glass evidence, *Science and Justice* 1996, vol. 36, pp. 213–218.
15. Zadora G., Brożek-Mucha Z., Parczewski A., A differentiation of glass microtraces of the same qualitative composition, *Z Zagadnień Nauk Sądowych* 2001 [in press].
16. Zadora G., Brożek-Mucha Z., The use of chosen methods of statistical and chemometric analysis in forensic examination of glass; *Z Zagadnień Nauk Sądowych* 1999, z. XL, s. 33–71.

# **BADANIA WSPÓŁCZYNNIKA ZAŁAMANIA ŚWIATŁA WYBRANYCH PRÓBEK SZKŁA NA POTRZEBY EKSPERTYZY KRYMINALISTYCZNEJ**

Grzegorz ZADORA

## WSTĘP

Szkło ze względu na skalę jego rozpowszechnienia w otoczeniu człowieka jest jednym z często badanych materiałów dowodowych. Zadania, które stoją przed biegłym dokonującym analizy próbek szkła, zależą od wielkości dostarczonych do badań fragmentów. W przypadku większych kawałków (np. fragmentów kloszy reflektorów samochodowych, kawałków szyb okiennych) w pierwszej kolejności zabezpiecza się z ich powierzchni odciski palców i przeprowadza badania daktyloskopijne w celu identyfikacji indywidualnej sprawcy przestępstwa. Następnie rozpatruje się możliwość przeprowadzenia badań mechanoskopijnych, m.in. stwierdzenia, czy zabezpieczony fragment 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.

Przedmiotem badań fizykochemicznych są na ogół fragmenty szkła o rozmiarach nie przekraczających 1 mm<sup>2</sup>, gdyż właśnie one najdłużej utrzymują się na odzieży, obuwiu i włosach zarówno ofiary, jak również podejrzanego.

Jedną z najstarszych i skutecznych metod badania małych drobin szkła jest wyznaczenie współczynnika załamania światła (*RI* – ang. refractive index) metodą immersyjną [10]. Obecnie do tego celu w laboratoriach kryminalistycznych używa się zestawu GRIM (ang. glass refractive index measurer) [12]. W skład zestawu wchodzi mikroskop, kamera TV, stolik grzewczy oraz komputer służący do sterowania i rejestracji sygnału pomiarowego. Automatyzacja pomiaru pozwala na wyznaczenie wartości *RI* próbki szkła z dokładnością do czwartego miejsca po przecinku.

Dotychczasowe badania nad rozkładem wartości *RI* w różnych grupach użytkowych szkła wykazały brak przydatności tej cechy w opracowaniu schematu klasyfikacji próbek szkła [4, 6]. Spowodowane jest to faktem, że zakresy wartości *RI* dla najbardziej popularnych grup szkła użytkowego w znacznym stopniu pokrywają się. Możliwe jest natomiast rozwiązywanie problemów dotyczących porównywania próbek szkła (tzn. próbki szkła dowodowego i porównawczego) dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości.

Celem publikacji jest prezentacja techniki wyznaczania wartości współczynnika załamania światła mikrookruszków szkła metodą immersyjną przy pomocy zestawu GRIM. Opisano podstawy, na których opiera się pomiar w technice GRIM, jak też zaprezentowano i omówiono wyniki wyznaczania współczynnika załamania światła dla próbek szkła zebranych w Polsce. Omówiono również metody chemometryczne i statystyczne stosowane powszechnie w rozwiązywaniu problemów porównywania próbek szkła w oparciu o wyznaczone wartości *RI*.

## MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

**Przedmiot badań**

W trakcie badań poddano analizie mikrookruchy pobrane z szyb samochodowych i okiennych, z kloszy reflektorów samochodowych oraz z opakowań szklanych. Liczbę obiektów w poszczególnych grupach, które zostały poddane badaniom, prezentuje tabela I.

**Technika GRIM**

W technice tej mikrookruch szklany zanurzany jest w oleju immersyjnym (silikonowym) i umieszczany na szkiełku mikroskopowym. Tak sporządzoną próbkę oświetla się wiązką światła monochromatycznego i obserwuje pod mikroskopem optycznym przy użyciu kamery. Do oświetlenia najczęściej wybiera się linię D sodu ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ ). Widziany pod mikroskopem w temperaturze pokojowej obraz przedstawia dobrze zarysowane krawędzie mikrookruchu zanurzonego w oleju immersyjnym, ponieważ wartości współczynników załamania światła są różne dla szkła i oleju. Wartość współczynnika załamania światła zarówno oleju, jak też mikrookruchów szkła, zmienia się ze wzrostem temperatury. Obserwowana zmiana w przypadku oleju jest znaczna w porównaniu do zmiany zachodzącej dla mikrookruchów szkła. W trakcie pomiaru olej immersyjny z zanurzonym w nim okruczem szkła ogrzewa się do temperatury, w której obserwowane krawędzie mikrookruchu szkła zanikają. Przyjmuje się, że w tej temperaturze wartości współczynników załamania światła oleju i szkła są równe. Tak zdefiniowaną temperaturę nazywa się w technice GRIM temperaturą dopasowania  $MT$  (ang. matching temperature). Znając jej wartość, można określić wartość współczynnika załamania światła z zależności kalibracyjnej  $RI = f(MT)$ , którą wyznacza się na podstawie wyników pomiarów standardowych próbek szkła przeprowadzonych w takich samych warunkach, w jakich wykonywane są pomiary badanych próbek szkła, tzn. stosując ten sam olej immersyjny (silikonowy) i taką samą długość fali światła monochromatycznego. Dokładnego wyznaczenia temperatury  $MT$  dokonuje się poprzez wyznaczenie tzw. temperatury ogrzewania  $HT$  (ang. heating temperature) i tzw. temperatury chłodzenia  $CT$  (ang. cooling temperature). Temperatura ogrzewania  $HT$  to temperatura, w której obserwuje się zanik krawędzi mikrookruchu szklanego zanurzonego w oleju immersyjnym w trakcie ogrzewania próbki. Po jej wyznaczeniu próbka jest dalej ogrzewana, aż do momentu ponownego pojawienia się obserwowanej krawędzi. Następnie analizowaną próbkę schładzamy aż do osiągnięcia temperatury, w której krawędzie mikrookruchu ponownie zanikają. Jest to temperatura chłodzenia  $CT$ . Temperatura dopasowania  $MT$  jest obliczana jako średnia arytmetyczna z temperatury ogrzewania  $HT$  i chłodzenia  $CT$ . Dane techniczne zestawu GRIM używanego w trakcie pomiarów zebrano w tabeli II.

Pomiarów wartości współczynnika załamania światła dokonywano w podany niżej sposób: fragment szkła wstępnie rozdrabniano, a następnie pobrano z niego od jednego do trzech mikrookruchów, które umieszczano w oleju silikonowym. Doświadczalnie przyjęto, że odpowiednia do pomiaru krawędź jest taka, dla której wyznaczana różnica pomiędzy temperaturą ogrzewania i chłodzenia zawiera się w granicach  $0\text{--}3^\circ\text{C}$ . Dla każdej próbki szkła wyznaczono po dziewięć wartości  $RI$ .

### Metody chemometryczne i statystyczne

Jak wspomniano we wstępie, możliwe jest rozwiązywanie problemów związanych z porównywaniem próbek szkła dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości na podstawie wyznaczonych dla nich wartości  $RI$ . Najprostszy model służący rozwiązaniu tego problemu w naukach sądowych został przedstawiony w publikacji Evetta [3] dla następującej sytuacji:

- a) zabezpieczono  $n$  fragmentów z rozbitego okna D;
- b) odzyskano  $m$  fragmentów z odzieży i włosów osoby podejrzanej, które w dalszych badaniach traktowano jako pochodzące z tego samego źródła P;
- c) na każdym z mikrookruszków wykonano tylko jeden pomiar wartości  $RI$ .

Jednocześnie model ten zakładał, że:

- a) wartości pomiarów  $RI$  w obrębie tego samego obiektu mają rozkład normalny z punktem centralnym  $RIP$  (ang. refractive index parameter) będącym wartością charakterystyczną dla danego okna;
- b) każde okno ma inną wartość  $RIP$ ;
- c) kształt rozkładu możliwych wartości  $RI$  dla populacji szkła okiennego jest nieokreślony;
- d) wariancja ( $\sigma^2$ ) wyznaczenia wartości  $RIP$  jest taka sama dla wszystkich okien, a jej wartość jest znana;
- e) odzyskane fragmenty pochodzą z szyby okiennej P, co ustalono innymi metodami analitycznymi.

W proponowanym modelu założono również, że prawdziwa wartość  $RIP$  nie może być dokładnie poznana. Można ją jedynie oszacować (estymować) na podstawie pomiarów wartości  $RI$  wyznaczonych dla mikrookruszków dowodowych  $m$  ( $RI_{Pj}$ ) i porównawczych  $n$  ( $RI_{Di}$ ).

Dla rozpatrywanego modelu można zapisać następujące zależności:

$$RI_{Di} \sim N(RIP_D, \sigma^2); \quad \{1\}$$

$$RI_{Pj} \sim N(RIP_P, \sigma^2). \quad \{2\}$$

Ponieważ założono, że rozkłady wartości  $RI_{Di}$  {1} i  $RI_{Pj}$  {2} są rozkładami normalnymi, a wyznaczone na ich podstawie wartości średnie  $RIP_D$  i  $RIP_P$  obarczone są wariancją ( $\delta^2$ ), która jest taka sama dla wszystkich szyb okiennych, dlatego też można wyznaczyć wartość średnią współczynnika załamania światła {3} i {5}, a zależności {1} i {2} przyjmują wówczas postać {4} i {6}:

$$RIP_D = \frac{\sum_{i=1}^n RI_{Di}}{n}; \quad \{3\}$$

$$RI_{Di} \sim N(RIP_D, n); \quad \{4\}$$

$$RIP_P = \frac{\sum_{j=1}^m RI_{Pj}}{m}; \quad \{5\}$$

$$RI_{Pj} \sim N(RIP_P, \sigma^2/m). \quad \{6\}$$

Jak wspomniano wcześniej, w rozpatrywanym przez Evetta modelu zakłada się, że mikrookruszki  $m$  i  $n$  pochodzą z tego samego obiektu, dlatego też można postawić hipotezę (tzw. hipotezę zerową) następującą zależnością {7}:

$$H_0: RIP_D - RIP_P = 0. \quad \{7\}$$

Na podstawie wyrażeń {3} i {4} można napisać zależność {8}:

$$\frac{RIP_D - RIP_P}{\sqrt{\sigma(1/m + 1/n)}} \sim N(0, 1). \quad \{8\}$$

Zapis  $N(0, 1)$  oznacza standaryzowany rozkład normalny. Na podstawie doświadczeń stwierdzono, że prawdopodobieństwo przyjęcia hipotezy opisanej zależnością {7} dla przypadku porównywania obiektów szklanych na podstawie wartości ich współczynników załamania światła powinno być przyjęte na poziomie 99%. W przypadku standaryzowanego rozkładu normalnego oznacza to, że gdy wartość lewej strony zależności {8} zawarta jest w przedziale  $(-2,58; +2,58)$ , to można powiedzieć, że mikrookruszki  $m$  i  $n$  najprawdopodobniej pochodzą z tego samego obiektu. Gdy obliczona wartość jest spoza tego przedziału, wówczas uzasadnione jest stwierdzenie, że mikrookruszki  $m$  i  $n$  pochodzą z dwóch różnych obiektów.

Odpowiednikiem modelu zaproponowanego przez Evetta jest model uzyskany przy zastosowaniu testu t-Studenta. Należy nadmienić, że model ten również zakłada równość wariancji w porównywanych obiektach oraz stosuje hipotezę zerową wyrażoną wzorem {7}. Następnie wyznacza się wartość parametru  $t$  z zależności {9}:

$$t = \frac{RIP_D - RIP_P}{\left( \sqrt{\frac{(m-1)s_D^2 + (n-1)s_P^2}{n+m-2} \cdot \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{n} \right)} \right)}; \quad \{9\}$$

gdzie:  $s_D^2$ ;  $s_P^2$  – wariancje obliczone dla próbki szkła dowodowego D (wzór {10}) i porównawczego P (wzór {11}):

$$s_D^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (RIP_D - RI_{Di})^2}{n-1}; \quad \{10\}$$

$$s_P^2 = \frac{\sum_{j=1}^m (RIP_P - RI_{Pj})^2}{m-1}. \quad \{11\}$$

Hipotezę zerową przyjmuje się za prawdziwą (nie odrzuca się jej), gdy wartość parametru  $t$  obliczona (ze wzoru {10}) jest mniejsza lub równa wartości krytycznej parametru  $t_{\alpha,df}$ , którą odczytuje się z tablic dla założonego poziomu istotności  $\alpha$  (w rozpatrywanym modelu  $\alpha = 0,01$ ) i liczbie stopni swobody  $df = n + m - 2$ .

Cytowany za Evettem model zakłada, że wartość wariancji oznaczenia wartości  $RIP$  dla porównywanych próbek szkła jest stała. Badania nad rozkładem wartości wariancji oznaczenia  $RIP$  [6, 7, 8] uzyskiwanych w technice GRIM nie potwierdzają tego założenia. Dlatego też przytoczony wcześniej model należy zweryfikować. Poprawne rozwiązanie problemów porównywania próbek szkła w oparciu o wartości współczynników załamania światła w przypadku, gdy wartości wariancji oznaczania

RIP nie są równe, umożliwia zastosowanie testu t-Studenta zmodyfikowanego przez Welcha (tzw. test V). W teście tym oblicza się parametr  $v$  {12} dla hipotezy zerowej {7}:

$$v = \frac{RIP_D - RIP_P}{\sqrt{\frac{s_P^2}{m} + \frac{s_D^2}{n}}} . \quad \{12\}$$

Hipotezę zerową przyjmuje się za poprawną, gdy obliczona wartość parametru  $v$  jest mniejsza bądź równa wartości krytycznej parametru statystyki t-Studenta ( $t_{\alpha, df}$ ) o liczbie stopni swobody obliczonej z zależności {13} i przy założonym poziomie istotności  $\alpha$  (dla rozważanego modelu  $\alpha = 0,01$ ):

$$df = \frac{\left(\frac{s_P^2}{m} + \frac{s_D^2}{m}\right)^2}{\left(\frac{(s_P^2)^2}{m^2(m-1)} + \frac{(s_D^2)^2}{n^2(n-1)}\right)} . \quad \{13\}$$

Założenie, że wartość *RIP* jest cechą odróżniającą porównywane szyby okienne, również nie jest prawdziwe. Badania wykazały bowiem, że identyczną wartość *RIP* może posiadać więcej obiektów szklanych w obrębie tej samej grupy użytkowej. Podobnie nie zawsze jest prawdziwe założenie, że odzyskane z odzieży i włosów mikrookruchy pochodzą z jednego źródła. Dlatego też model zaproponowany przez Evetta [3] został zmodyfikowany. Prace nad jego udoskonaleniem doprowadziły do skonstruowania modelu, w którym oszacowuje się prawdopodobieństwa przyjęcia dwóch alternatywnych hipotez dotyczących materiału dowodowego, tzn. hipotezę – analizowane mikrookruchy dowodowe pochodzą z obiektu porównawczego oraz hipotezę przeciwną – analizowane mikrookruchy dowodowe pochodzą z innego obiektu.

## REZULTATY I DISKUSJA WYNIKÓW

Krzywą kalibracyjną wyznaczono w oparciu o wyniki pomiarów wartości *RI* dla pięciu wzorców szkła. Uzyskane wyniki prezentuje tabela III.

Na podstawie danych zawartych w tabeli II wyznaczono równanie krzywej kalibracyjnej {14} metodą regresji liniowej:

$$RI = -0.000374 \cdot T[^{\circ}C] + 1.544905 . \quad \{14\}$$

Obliczony współczynnik korelacji wynosi  $-0,9998$ . Można więc stwierdzić, że równanie {14} dobrze opisuje zależność współczynnika załamania światła próbek szkła od temperatury dopasowania *MT*.

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono rozkłady wartości współczynnika załamania światła wyznaczone dla próbek szkła w poszczególnych grupach. Przedziały wartości *RI* w poszczególnych grupach nakładają się w znacznym stopniu, co potwierdza brak przydatności tej cechy w opracowaniu schematu klasyfikacji próbek szkła.

Lambert i Evett [11] dostarczają informacji o zakresach wartości współczynnika załamania światła dla szkieł zbadanych w Wielkiej Brytanii dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości. Zakresy te całkowicie lub w znacznym stopniu pokrywają się (tabela IV) z tymi, jakie uzyskano dla próbek szkła zebranych w Polsce. Dlatego też moż-

na wnioskować, że zakresy wartości *RIP* szkła w obrębie odpowiednich grup szkła są podobne, niezależnie od kraju, w którym je wyprodukowano.

Stwierdzono po analizie uzyskanych wartości wariancji wyznaczenia *RIP* (rzęd oznaczenia  $10^{-4}$ ) dla próbek zebranych w Polsce, że w 99% wartość wariancji wynosiła zero. Wyniki te pozwoliłyby na przyjęcie hipotezy o stałości wartości wariancji oznaczenia *RIP* techniką GRIM. Analiza danych literaturowych [4, 6] pozwala przypuszczać, że zbadanie większej liczby próbek wykaże, że wartość wariancji w przypadku oznaczeń *RI* techniką GRIM nie jest jednak wartością stałą.

#### WNIOSKI

Przedstawione wyniki pozwalają na stwierdzenie, że informacja wyłącznie o wartości *RI* dla analizowanej próbki szkła nie pozwala na jej zaklasyfikowanie do konkretnej grupy szkła użytkowego. W celu zakwalifikowania mikrookrucchu szklanego do konkretnej grupy użytkowej konieczne jest więc posiadanie dodatkowych danych, np. o jego składzie chemicznym. Obecnie najczęściej oznacza się zawartość pierwiastków w szkłe przy zastosowaniu takich metod analitycznych jak np. SEM-EDX [1, 13, 15, 16] lub ICP-AES [10].

Pomimo że znajomość wartości *RI* dla próbki szkła nie pozwala na jej zakwalifikowanie (przypisanie) do konkretnej grupy szkła, to możliwe jest porównanie dwóch próbek szklanych w celu odpowiedzi na pytanie, czy mogły one pochodzić z tego samego obiektu. Istotność takiego porównania można oszacować w oparciu o twierdzenie Bayesa [2, 5, 9, 10, 14].

#### Podziękowanie:

Jestem wdzięczny dr Zuzannie Brożek-Musze z Instytutu Ekspertyz Sądowych w Krakowie za zachętę oraz krytyczne uwagi w trakcie pisania tego artykułu. Badania zostały wykonane w trakcie pobytu autora na University of Strathclyde w Glasgow (Szkocja) w ramach stypendium uzyskanego z projektu Tempus JEP 12236-97.