

# DIFFERENTIATION OF GLASS FRAGMENTS ON THE BASIS OF REFRACTIVE INDEX VALUES DETERMINED BY THE THERMOIMMERSION METHOD. APPLICATION IN CRIMINALISTICS\*

Maria PAWLUK-KOŁC<sup>1</sup>, Janina ZIĘBA-PALUS<sup>2</sup>, Grzegorz ZADORA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Cracow*

<sup>2</sup> *Institute of Forensic Research, Cracow*

**ABSTRACT:** Results of determination of the refractive index of 79 glass samples by the thermo-immersion method using the GRIM2 system are presented in the current work. They originated from three use-type groups, i.e. building windows, car windows and car headlamps. The observed differences in values of refractive indexes of analysed glass samples, originating from the same group and also from different groups, are small and the application of statistical methods allowed us to differentiate samples on the basis of determined refractive index values.

**KEY WORDS:** Refractive index; Thermo-immersion method, glass microtraces; Differentiation of glass samples.

*Problems of Forensic Sciences, vol. LVI, 2003, 46–62*

*Received 18 December 2003; accepted 30 December 2003*

## INTRODUCTION

Glass fragments are among the most frequently encountered and collected traces at the scenes of such events as burglaries, car accidents or fights. Comparison of elemental content and physico-chemical features of glass fragments, collected at the crime scene and microtraces recovered from the suspect's cloths or body often allows us to make inferences about this person's participation in the crime event. The size of analysed glass fragments, especially these recovered from suspect's garments, shoes or hairs, is very small. Their linear dimension is generally less than 1 mm. Therefore, analysis of glass fragments is performed using methods which do not require a large amount of sample, but provide valuable information about it.

Physico-chemical analysis of glass fragments encompasses determination of elemental content [1, 4, 5, 9] and also determination of the value of the refractive index [1, 5, 7, 9, 10, 11].

---

\* The research were partially supported by state Committee for Scientific Research in 20022004 within the project 0 T00C 008 22.

An thermo-immersion method was already being applied for determination of the refractive index of glass fragments at the end of the 19th century [1]. It was based on matching (adapting) the refractive index of the immersion liquid to the refractive index of the glass fragment so that the immersed glass fragment was invisible in the immersion liquid. The refractive index of the immersion liquid was changed by adding another organic liquid that had a different refractive value, and a localisation of Becke's line was observed on the phase border by a microscope. Becke's line moved in the direction of phase of the higher refractive index when the microscope objective was moved up. When this line disappeared, then the refractive index of glass and the refractive index of liquid were the same. At this moment, the refractive index of the immersion liquid was determined using a refractometer.

A thermo-immersion method has been used for the measurement of the refractive index of glass fragments since about 1930. It makes use of the change in the refractive index of immersion oil with temperature. The observed change is much higher in oil than the change in a glass fragment. Oil with an immersed glass fragment was heated in a water bath up to a temperature at which the (observed) edges of the glass fragment disappeared, i.e. up to the moment when the refractive indexes of glass and liquid were the same. After that the refractive index was determined by a refractometer. The results of analysis were inaccurate, because of the instability of the temperature. The temperature of the immersion liquid changed in a way that was difficult to control. This was due to the use of a water bath for sample heating. These changes had a stochastic nature. In 1970, Mettler constructed a heating stage which gave better control of the heating of the glass sample, which is placed in the immersion liquid on the microscopic slide. This made the method of determination of the refractive index more accurate, but it was still time-consuming. In the mid-eighties, an appliance known as the glass refractive index measurement (GRIM) was constructed by Foster and Freeman, which carries out measurements of the refractive index automatically. This equipment enables fast and accurate measurements. Analysis is performed in an objective way (independently of the observer) with an accuracy up to  $10^{-5}$  [7].

Analysis of values of refractive indexes could be useful in the comparative analysis of glass samples for forensic purposes. Means of refractive indexes of glass samples can differ slightly. Therefore, various statistical methods are applied in comparison of glass samples when differences in their refractive indexes are evaluated. They allow us to evaluate whether the observed differences are a result of instability of equipment, non-homogeneity of glass or different origin of samples. The comparative analysis of glass microtraces on the basis of their refractive indexes requires the appli-

cation of statistical methods to the evaluation of the significance of observed differences [1, 2].

Sometimes, when comparing samples of glass, they are preliminarily annealed at a temperature of about 600°C [6, 8]. A large difference between refractive index before and after annealing is observed for many use-type glass groups. This is especially clearly observed in the case of toughed glass (e.g. car windows). The annealing removes tensions in glass, which also makes measurements of refractive index of annealed glass more precise [6, 8].

The aim of the research was to analyse variability of refractive indexes determined by the thermo-immersion method within three of the most frequently analysed use-type groups of glass, and to evaluate the possibility of differentiating glass fragments on the basis of values of refractive index.

## MATERIALS AND METHODS

79 glass samples were studied. 15 samples originated from car headlamps, 26 from car windows and 38 from building windows. Values of refractive indexes were determined by the thermo-immersion method, using the GRIM2 set made by Foster & Freeman. This set is composed of a phase-contrast microscope (Leica), a digital camera, a hot stage (Mettler, Toledo), a computer screen and a GRIM analyser.

Measurements were done at three wavelengths of monochromatic radiation, i.e.  $\lambda_1 = 488$  nm,  $\lambda_2 = 589$  nm and  $\lambda_3 = 656$  nm, which correspond to line F of hydrogen, line D of sodium and line C of hydrogen respectively.

The refractive index was automatically determined from the calibration curve  $MT = f(RI)$ , which was drawn earlier on the basis of results obtained for samples of glass standards. The measurements of these standards were performed under the same conditions as for analysed glass samples. The matching temperature ( $MT$ ) was calculated as a mean of two temperatures – the temperature when the glass microtrace becomes invisible during sample heating and the temperature determined in the same way during sample cooling.

A drop of immersion oil (methylphenylpolysiloxane) was put on a flat microscopic slide and glass microtraces were immersed in it, and then the entirety was covered with a cover-glass. Samples prepared in this way were mounted on the hot stage of a phase-contrast microscope and the border of the glass-liquid phase was observed under illumination by monochromatic light. The temperature was controlled by Hot Stage 8.0 software. One clearly visible edge of glass fragment was chosen for analysis at a temperature near to the matching temperature. Changes in the image of the analysed edge were observed on the screen as temperature increased. Measure-

ments of refractive indexes were performed for 5–10 microtraces taken from a given sample (one measurement of  $RI$  was carried out on each microtrace).

## RESULTS AND DISCUSSION

Calibration curves were drawn by the method of smallest squares on the basis of results of measurements of  $RI$  for glass standards at three wavelengths. The obtained results are presented in Figure 1. All  $MT = f(RI)$  are linear in the working range of the method. It was observed that deviations of the matching temperature  $MT$  from the calibration matching temperature ( $MT_{kal} = 87.51$ ) were smaller than  $0.2^\circ\text{C}$  for the chosen glass standard and the stability of the equipment indications in the period of performed measurements was acceptable according to the literature [9]. The dependence of mean matching temperature on time is presented on Figure 2. It should be noted that the established tolerance limits for  $MT$  ( $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ) correspond to large deviations of glass refractive indexes from values calculated on the basis of the calibration curve. For example, these deviations are equal to  $\pm 0.000072 RI$  for glass standard B08 at  $\lambda = 589 \text{ nm}$ . This could be important during comparison of two glass samples, and it could lead to the conclusion that two different glass samples, with very close  $RI$ , are indistinguishable.

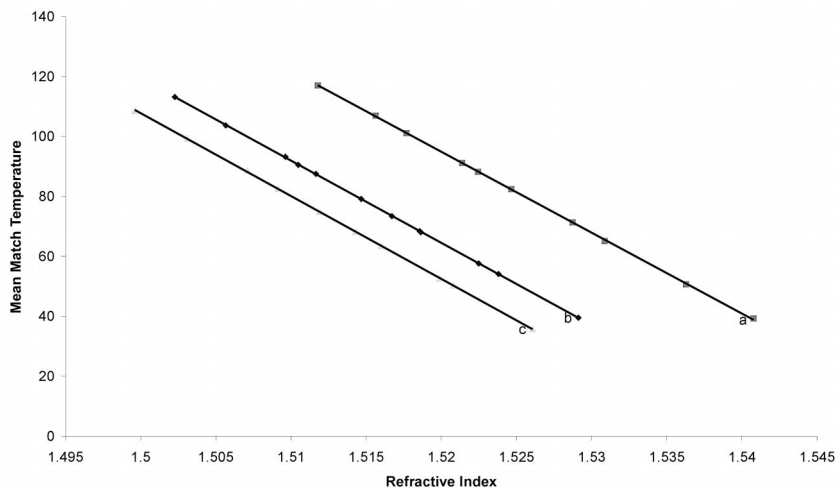


Fig. 1. Calibration curves obtained for glass standards immersed in methylphenylpolysiloxane: a) for  $\lambda = 488 \text{ nm}$ ,  $MT = -2699 RI + 4197$ ,  $R^2 = 0.9999$ ; b) for  $\lambda = 589 \text{ nm}$ ,  $MT = -2744 RI + 4235$ ,  $R^2 = 1.0000$ ; c) for  $\lambda = 656 \text{ nm}$ ,  $MT = -2763 RI + 4253$ ,  $R^2 = 0.9999$ .

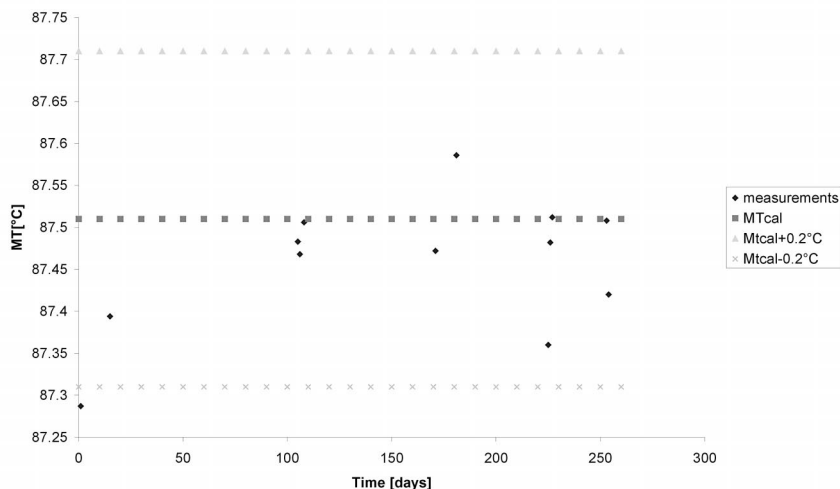


Fig. 2. The matching temperature for the B08 standard measured during the period of performing measurements. A single point is a mean of five measurements.  $MT_{cal}$  – the matching temperature for the B08 standard calculated from the calibration curve (oil B,  $\lambda = 589 \text{ nm}$ ).

Therefore, it is recommended that measurements of refractive indexes of compared glass samples should be performed on the same day.

Results of determination of refractive indexes of glass samples belonging to particular use-type categories, obtained at three wavelengths, are presented in the form of histograms in Figures 3–5.

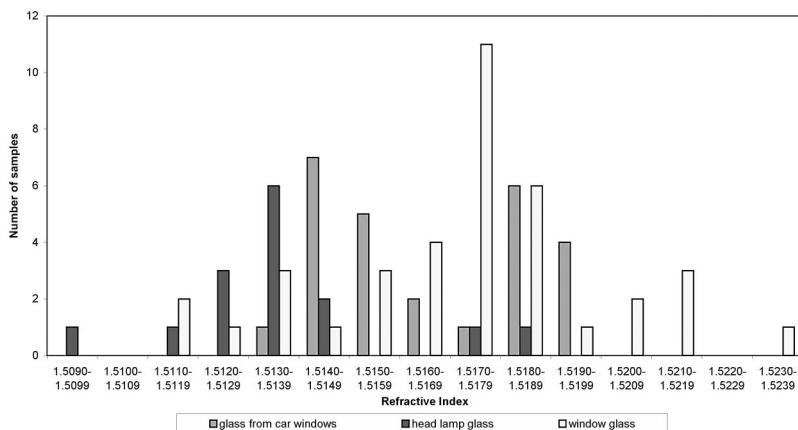


Fig. 3. Distribution of number of observations of glass samples of the considered use-type groups in chosen ranges of  $RI$  ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ).

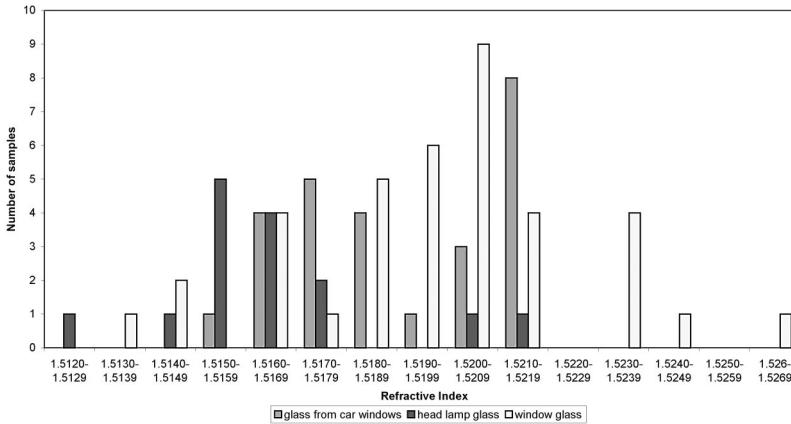


Fig. 4. Distribution of number of observations of glass samples of the considered use-type groups in chosen ranges of RI ( $\lambda = 589$  nm).

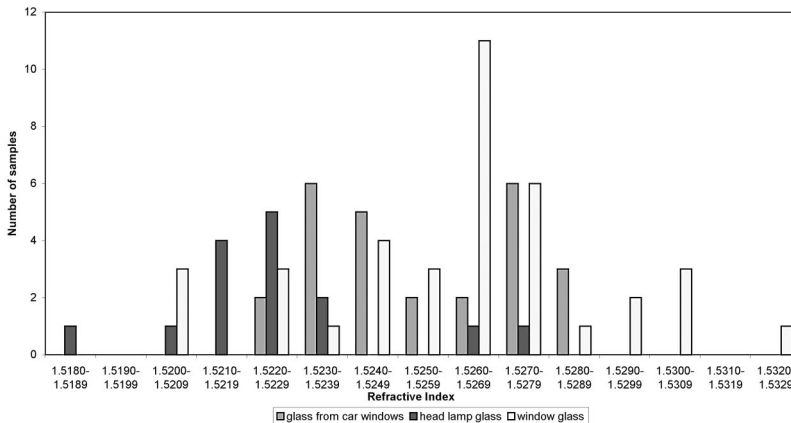


Fig. 5. Distribution of number of observations of glass samples of the considered use-type groups in chosen ranges of RI ( $\lambda = 656$  nm).

It should be noticed that:

- distributions of refractive indexes obtained for each of three wavelengths look very similar, which is due to a mutual correlation between these indexes. Small differences are accidental and they are probably the effect of non-homogeneity of an analysed glass sample;
- ranges of refractive indexes for each of three wavelengths are similar within a particular use-type glass category;

- ranges of  $RI$  of analysed glass categories overlap partially, which makes it impossible to classify glass micro-traces on their basis.

One would expect that, along with a change in the number of measurements, the shape of distributions would change to a certain extent, as would the ranges of refractive indexes for particular glass categories.

Taking into account the small differences in refractive indexes of glass samples and with the use of statistical methods, it was tested whether it is possible to ascertain whether two compared glass samples originate from two different sources and thus are significantly different. Therefore, samples were compared within each particular glass use-type group and also within the whole population of analysed samples.

The following null hypothesis was put forward:  $H_0$  – means of refractive indexes of two glass samples are equal ( $\mu_1 = \mu_2$ ), and this was verified against the alternative hypothesis:  $H_1$  – it is not true that  $\mu_1 = \mu_2$ .

The t-Student test – or a modification of this test: Welch’s test – could be used for verification of the null hypothesis [1, 10]. In both cases it is assumed that values of refractive indexes within the same object have a normal distribution.

The t-Student test is applied when it is assumed that variances of a measured parameter are the same in both compared samples. If they are not, Welch’s test should be used.

The null hypothesis about equality of variances of means of refractive indexes corresponding to individual samples within each of three use-type glass categories was verified before comparisons were undertaken. Since the number of measurements of refractive indexes was not the same for each sample, the Bartlett test was applied to verification of the null hypothesis [3].

The obtained results of testing of equality of variance within three use-type categories of glass are presented in Table I.

TABLE I. THE TESTING OF HOMOGENEITY OF VARIANCE

Category	Value of $\chi^2$	Degree of freedom ( $k - 1$ )	Critical value $\chi^2_{0.05, k-1}$
Car windows	155	25	37.6
Headlamps	122	14	23.7
Building windows	120	37	52.2

Thus, the assumption about homogeneity of variance within analysed glass groups cannot be accepted. Therefore, Welch’s test was chosen for comparison of glass samples on the basis of measured values of refractive indexes [3, 10].

All pairs of glass samples that it was possible to create – both within the whole analysed population and within analysed use-type categories – were compared by Welch's test with the aim of evaluating the effectiveness of samples differentiation. The number of all possible comparisons is equal to the number of all the various 2-element combinations without repetitions within an n-element set, according to the formula:

$$C_n^2 = \binom{n}{2} \frac{n!}{2!(n-2)!} \quad \{1\}$$

Thus 3081 comparisons were made within the set of all analysed samples (originating from three analysed use-type glass groups). The null hypothesis – that means of refractive indexes of compared samples were equal – was verified by Welch's test and a significance level of 0.05 was assumed. Examples of results obtained for twenty pairs of compared samples are presented in Table II.

TABLE II. MEANS OF REFRACTIVE INDEXES CALCULATED FOR SELECTED SAMPLES OF GLASS AND RESULTS OF THEIR COMPARISONS BY WELCH'S TEST

Number of sample	Mean of refractive index	Standard deviation	Numbers of compared samples	Significance probability $\alpha$	Result for $H_0$ when $\alpha = 0.05$
1	1.512156	$4.7208 \times 10^{-5}$	1, 2	$1.08 \times 10^{-16}$	Rejection of $H_0$
2	1.513945	$3.5051 \times 10^{-5}$	2, 3	0.000586	Rejection of $H_0$
3	1.514304	$1.7590 \times 10^{-4}$	3, 4	0.0505	Acceptance of $H_0$
4	1.514453	$5.4707 \times 10^{-5}$	4, 5	0.115	Acceptance of $H_0$
5	1.514529	$1.2119 \times 10^{-4}$	5, 6	$3.01 \times 10^{-6}$	Rejection of $H_0$
6	1.514978	$1.3038 \times 10^{-5}$	6, 7	$4.35 \times 10^{-6}$	Rejection of $H_0$
7	1.515181	$4.2984 \times 10^{-5}$	7, 8	$7.74 \times 10^{-9}$	Rejection of $H_0$
8	1.515512	$3.1885 \times 10^{-5}$	8, 9	0.00308	Rejection of $H_0$
9	1.515576	$1.9494 \times 10^{-5}$	9, 10	$1.68 \times 10^{-7}$	Rejection of $H_0$
10	1.515814	$1.1402 \times 10^{-5}$	10, 11	0.00155	Rejection of $H_0$
11	1.515914	$5.7802 \times 10^{-5}$	11, 12	0.167	Acceptance of $H_0$
12	1.515957	$5.0859 \times 10^{-5}$	12, 13	0.942	Acceptance of $H_0$
13	1.515959	$3.8914 \times 10^{-5}$	13, 14	0.260	Acceptance of $H_0$
14	1.515983	$3.6148 \times 10^{-5}$	14, 15	0.0150	Rejection of $H_0$
15	1.516036	$1.8166 \times 10^{-5}$	15, 16	0.239	Acceptance of $H_0$
16	1.516055	$3.0822 \times 10^{-5}$	16, 17	$1.150 \times 10^{-9}$	Rejection of $H_0$
17	1.516480	$4.5826 \times 10^{-5}$	17, 18	$3.49 \times 10^{-6}$	Rejection of $H_0$
18	1.516673	$5.1200 \times 10^{-5}$	18, 19	0.621	Acceptance of $H_0$
19	1.516711	$2.3168 \times 10^{-4}$	19, 20	0.639	Acceptance of $H_0$
20	1.516748	$5.0071 \times 10^{-5}$	20, 21	0.247	Acceptance of $H_0$
21	1.516780	$6.33 \times 10^{-5}$	–	–	–



Analysis of results in Table II showed that  $H_0$  was accepted for nine pairs of samples at the assumed significance level  $\alpha$ . This means that compared pairs of glass samples were similar (their means of refractive indexes were indistinguishable by this method). For the rest of the pairs of samples presented in the table,  $H_0$  was rejected, which leads to the conclusion that compared glass samples had significantly different means of refractive index and they could be easily discriminated, thus they probably originated from different glass objects.

The effectiveness of statistical analysis for samples within each use-type group and also for samples originating from different groups is presented in Table III.

TABLE III. RESULTS OF COMPARISONS OF ANALYSED GLASS GROUPS BY WELCH'S TEST

Use-type glass category	Number of samples	Total number of comparisons	Number of similar samples ( $\alpha = 0.05$ )	
All samples	79	3081	41	1.33
Building windows	38	703	7	0.996
Car windows	26	325	11	3.38
Car headlamps	15	5	1	0.952

The results presented in Table III show that 3081 comparisons were performed for the whole analysed population (79 samples) and only in the case of 41 compared pairs were differences in means of refractive index not significant (at  $\alpha = 0.05$ ). This means that 41 of the compared pairs were similar (indistinguishable from the statistical point of view).

Analysing obtained results within particular use-type glass categories, it should be noted that within the group of building windows, only 7 pairs could not be distinguished by the applied statistical test, in the course of 703 performed comparisons. In the group of 325 pairs of samples originating from car windows, only 11 pairs were acknowledged as similar from the statistical point of view and therefore indistinguishable by this method at the assumed significance level. This is the relatively highest percentage of indistinguishable pairs of samples within studied groups. In the group of car headlamps only two samples out of 105 pairs of compared samples were indistinguishable. This is about one percent of comparisons.

Taking into account all compared pairs of samples (3081), the number of false positive results, i.e. where statistical analysis suggested that compared samples originated from the same object, when in fact they originated from different ones, is small (41). In cases where, for example, analysed glass fragments have been preliminarily classified into a specific glass category on the basis of results of determination of their elemental composition, the probability of differentiating the glass samples on the basis of measurements of refractive index varies depending on the type of group. It follows from Table III that differentiation of samples originating from car windows is the most difficult, which is probably due to the low diversity of this kind of glass. Moreover, a comparable percentage of pairs of similar samples was observed within the group of building windows and within the group of car headlamps.

It was also observed during the performed research that refractive indexes measured at three wavelengths  $\lambda_1 = 488$  nm,  $\lambda_2 = 589$  nm,  $\lambda_3 = 656$  nm were correlated – thus, no additional discrimination possibilities were perceived in connection with determination of refractive indexes for  $\lambda_1 = 488$  nm and  $\lambda_3 = 656$  nm. Therefore, performing measurements of refractive indexes at wavelengths others than the standard used –  $\lambda = 589$  nm – is pointless.

## CONCLUSIONS

The obtained results prove that it is possible to differentiate glass samples on the basis of measurements of refractive index. It is necessary to apply statistical methods for evaluation of differences between samples. The Welch test was especially useful for this purpose because of the non-homogeneity of variances of refractive indexes of glass. It enables differentiation between glass samples originating from different objects. This method only fails in the case of samples which have similar mean refractive indexes and similar standard deviations. In these cases, use of the Welch test led to samples originating from various objects being erroneously classified as originating from the same source. The obtained results allow us to estimate the frequency of occurrence, in the relevant group (e.g. group of building windows), of (comparative) samples which have a refractive index that is so close to the refractive index of samples of evidence material that they can not be distinguished by statistical methods.

It was observed that differences in refractive index within the same use-type glass category are small, which is probably the result of maintaining “technological rigour” (computerisation of the glass production process, subjecting it to quality control). Moreover, ranges of values of refractive indexes for different use-type categories overlap. Thus, ranges of refractive index cannot be the only basis for solving glass classification problems.

In studies on glass, other variables should additionally be taken into account. It is well known that preliminary annealing of glass samples improves the efficiency of differentiation of glass samples, because it provides an independent variable,  $RI$  (the difference between the refractive index after and before annealing), which can also be used for classification of glass samples. The elemental composition of glass samples is another variable that can be utilised.

#### Acknowledgments:

The authors would like to thank Professor Andrzej Parczewski for his helpful discussion and critical comments during preparation of this paper.

#### References:

1. Curran J., Hicks T., Buckleton J., Forensic interpretation of glass evidence, CRC Press, Boca Raton 2000.
2. Evett I., The interpretation of refractive index measurement II, *Forensic Science International* 1978, vol. 12, pp. 37–47.
3. Jurand B., Czermiński J., Iwasiewicz A. [i in.], Metody statystyczne dla chemików, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992.
4. Koons R. D., Buscaglia J., Interpretation of glass composition measurement: the effects of match criteria on discrimination capability, *Journal of Forensic Sciences* 2002, vol. 47, pp. 505–512.
5. Koons R. D., Buscaglia J., The forensic significance of glass composition and refractive index measurements, *Journal of Forensic Sciences* 1999, vol. 44, pp. 496–503.
6. Locke J., Rockett L., The application of annealing to improve the discrimination between glasses, *Forensic Science International* 1985, vol. 29, pp. 237–245.
7. Locke J., Underhill M., Automatic refractive index measurement of glass particles, *Forensic Science International* 1985, vol. 27, pp. 247–260.
8. Macouiller J. M., A revised glass annealing method to distinguish glass types, *Journal of Forensic Sciences* 1990, vol. 35, pp. 554–559.
9. Suzuki Y., Sugita R., Suzuki S. [et al.], Forensic discrimination of bottle glass by refractive index measurement and analysis of trace elements with ICP-MS, *Analytical Science* 2000, vol. 16, pp. 1195–1198.
10. Zadora G., Examination of the refractive index of selected samples of glass for forensic purposes, *Problems of Forensic Sciences* 2001, vol. 45, pp. 36–51.
11. Zadora G., Rozróżnienie odłamków szkieł w oparciu o ich skład pierwiastkowy wyznaczony metodą SEM-EDX i współczynnik załamania światła zmierzony metodą GRIM dla celów ekspertyzy kryminalistycznej [nieopublikowana praca doktorska, Uniwersytet Jagielloński, Kraków 2001].

# RÓŻNICOWANIE ODŁAMKÓW SZKŁA NA PODSTAWIE WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA ZAŁAMANIA ŚWIATŁA WYZNACZANEGO METODĄ TERMOIMMERSYJNĄ. WYKORZYSTANIE W KRYMINALISTYCE\*

Maria PAWLUK-KOŁC, Janina ZIĘBA-PALUS, Grzegorz ZADORA

## WSTĘP

Szkło jest jednym z rodzajów śladów kryminalistycznych najczęściej spotykanych i zabezpieczanych na miejscu takich zdarzeń, jak włamanie, wypadek drogowy czy bójka. Porównanie składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych odłamków szkła pochodzących z miejsca zdarzenia i mikroodłamków ujawnionych na odzieży lub ciele podejrzanego pozwala niejednokrotnie wnioskować o jego uczestnictwie w zdarzeniu. Rozmiar okruchów szklanych zabezpieczanych do badań, zwłaszcza odłamków ujawnianych na odzieży, obuwiu lub włosach podejrzanego, jest bardzo mały. Najczęściej ich długość liniowa nie przekracza 1 mm. W badaniach odłamków szkła stosuje się więc metody niewymagające dużej ilości próbki, ale dostarczające o niej cennych informacji.

Fizykochemiczne badania odłamków szkła obejmują zarówno oznaczenie składu pierwiastkowego [1, 4, 5, 9], jak i wyznaczenie współczynnika załamania światła [1, 5, 7, 9, 10, 11].

Do wyznaczania współczynnika załamania światła fragmentów szklanych stosowano już pod koniec XIX wieku metodę immersyjną [1]. Polegała ona na takim dopasowaniu współczynnika załamania światła cieczy immersyjnej do współczynnika załamania światła fragmentu szkła, aby zanurzony w cieczy fragment szklany był niewidoczny. Współczynnik załamania światła cieczy immersyjnej zmieniano, dodając do niej inną ciecz organiczną o odmiennym współczynniku załamania światła i obserwowano przy użyciu mikroskopu położenie linii Beckego na granicy faz szkło-ciecz. Przy wzniesieniu obiektywu linia Beckego przesuwiała się w kierunku ośrodka o wyższym współczynniku załamania światła. Zanik tej linii odpowiadał zrównaniu współczynników załamania światła szkła i cieczy. Wówczas mierzono współczynnik załamania światła cieczy immersyjnej za pomocą refraktometru.

Od około 1930 roku do pomiarów współczynnika załamania światła fragmentów szklanych stosuje się metodę termoimmersyjną wykorzystującą fakt, że współczynnik załamania światła oleju immersyjnego zmienia się wraz z temperaturą. Obserwowana zmiana w przypadku oleju jest znacznie większa w porównaniu do zmiany zachodzącej dla okruchów szkła. Olej z zanurzonym w nim fragmentem szklanym ogrzewano zatem w łaźni wodnej do temperatury, w której obserwowane krawędzie odłamka zanikną, tj. do momentu zrównania współczynnika załamania światła szkła i cieczy, a następnie refraktometrycznie ustalano wielkość tego współczynnika.

---

\* Praca naukowa częściowo finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2002–2004 jako projekt badawczy nr 0 T00C 008 22.

Oznaczenia obarczone były dużym błędem z uwagi na niestabilność temperatury. Temperatura cieczy immersyjnej zmieniała się bowiem w sposób trudny do kontrolowania, co wynikało z faktu zastosowania łaźni wodnej do ogrzewania próbek. Zmiany te miały charakter przypadkowy. W 1970 roku Mettler zbudował specjalny stół grzewczy, który umożliwił lepszą kontrolę temperatury podgrzewanej próbki szkła umieszczonej w cieczy immersyjnej na szkiełku mikroskopowym. Spowodowało to, że metoda wyznaczania współczynnika załamania światła stała się bardziej dokładna, lecz ciągle była czasochłonna. Dopiero w połowie lat osiemdziesiątych firma Foster & Freeman zbudowała przyrząd o nazwie GRIM (ang. glass refractive index measurement), za pomocą którego metodą termoimmersyjną w sposób automatyczny dokonuje się pomiarów współczynnika załamania światła. Zestaw pomiarowy umożliwia szybki i precyzyjny pomiar. Pomiar jest prowadzony w sposób obiektywny (niezależny od obserwatora) z dokładnością do piątego miejsca po przecinku [7].

Wartości współczynnika załamania światła mogą być przydatne w analizie porównawczej próbek szkła dla celów kryminalistycznych. Średnie współczynniki załamania światła próbek szklanych mogą nieznacznie różnić się. Aby zatem, porównując próbki szkła, ocenić, czy obserwowane różnice w wartościach współczynników załamania światła są wynikiem niestabilności wskazań instrumentu, niejednorodności próbek, czy też wynikają one z różnego pochodzenia próbek, stosuje się metody wnioskowania statystycznego. Analiza porównawcza mikrookruchów szklanych na podstawie ich współczynników załamania światła wymaga więc wykorzystania metod statystycznych do oceny istotności obserwowanych różnic [1, 2].

Niekiedy, porównując próbki szkła, poddaje się je wstępnemu wygrzaniu w temperaturze ok. 600°C [6, 8]. W przypadku wielu typów szkła obserwuje się dużą różnicę między współczynnikiem załamania światła przed i po wygrzaniu. Szczególnie wyraźnie można to zaobserwować w przypadku szkła hartowanego (np. szkło z szyb samochodowych). Proces wygrzewania usuwa bowiem naprężenia w szkłe, co powoduje również, że oznaczenia współczynników załamania światła dla szkła wstępnie wygrzanego są bardziej precyzyjne [6, 8].

Celem pracy było zbadanie zmienności wartości współczynników załamania światła wyznaczonych metodą termoimmersyjną w obrębie trzech najczęściej badanych typów szkła i ocena możliwości rozróżnienia (dyskryminacji) okruchów szkła na podstawie wyznaczonych wartości.

#### MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań było 79 próbek szkła, z czego 15 pochodziło z reflektorów samochodowych, 26 z szyb samochodowych, a 38 z szyb okiennych. Wartości współczynników załamania światła wyznaczono metodą termoimmersyjną przy pomocy zestawu GRIM2 firmy Foster & Freeman złożonego z mikroskopu z kontrastem fazowym (Leica), kamery cyfrowej, stolika grzewczego (Mettler, Toledo), komputera, monitora wideo i analizatora GRIM.

Pomiary przeprowadzono przy trzech długościach fali promieniowania padającego na próbkę, a mianowicie:  $\lambda_1 = 488$  nm,  $\lambda_2 = 589$  nm i  $\lambda_3 = 656$  nm, odpowiadających kolejno linii F wodoru, linii D sodu oraz linii C wodoru.

Współczynnik załamania światła był wyznaczany automatycznie z krzywej kalibracyjnej  $MT = f(RI)$ , sporządzonej wcześniej dla odpowiednich standardowych próbek szkła i mierzonych w takich samych warunkach, w jakich wykonywane są pomiary próbek badanych. Temperaturę dopasowania ( $MT$ ) wyznaczano jako średnią arytmetyczną z dwóch temperatur – temperatury, w której mikrookruch szkła zanurzony w oleju staje się niewidoczny podczas ogrzewania próbki oraz w ten sam sposób wyznaczonej temperatury podczas ochładzania próbki.

Na płaskim szkiełku podstawkowym umieszczano zatem kroplę oleju immersyjnego (metylofenylopolisiloksan), zanurzano w nim mikrookruchy szklane, a następnie przykrywano całość szkiełkiem nakrywkowym. Tak przygotowane próbki ogrzewano na stoliku grzewczym mikroskopu z kontrastem fazowym i obserwowano granicę faz szkło-ciecz przy oświetleniu wiązką światła monochromatycznego. Temperaturą stolika grzewczego sterowano za pomocą programu Hot Stage 8.0. Do pomiaru współczynnika załamania światła wybierano jedną z krawędzi okrucha szkła dobrze widoczną w oleju w temperaturze bliskiej temperatury dopasowania i obserwowano na monitorze zmiany w obrazie analizowanej krawędzi w miarę wzrostu temperatury. Dokonywano pomiarów współczynnika załamania światła dla 5–10 mikrookruchów pochodzących z danej próbki (jeden pomiar  $RI$  z jednego mikrookrucha).

## WYNIKI I DYSKUSJA

Krzywe kalibracyjne wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów w oparciu o wyniki pomiarów wartości  $RI$  dla wzorców szklanych przy trzech długościach fali. Otrzymane wyniki przedstawiono na rycinie 1. Wszystkie zależności  $MT = a_{RI} + b$  są liniowe w zakresie roboczym metody. Zaobserwowano, że odchylenia temperatury dopasowania  $MT$  od kalibracyjnej temperatury dopasowania ( $MT_{kal} = 87,51$ ) nie przekraczały  $0,2^{\circ}\text{C}$  dla wybranego standardu szklanego, zatem zgodnie z danymi zawartymi w literaturze przedmiotu, stabilność wskazań instrumentu w okresie wyznaczania współczynników załamania światła była akceptowalna [9]. Zależność średniej temperatury dopasowania od czasu przedstawia rycina 2. Trzeba jednak zauważyć, że tak ustalone granice tolerancji dla  $MT (\pm 0,2^{\circ}\text{C})$  odpowiadają dużym odchyleniom współczynników załamania światła od wartości wyznaczonej z krzywej kalibracyjnej. Przykładowo dla standardu szkła B08 przy  $\lambda = 589$  nm odchylenia te wynoszą  $\pm 0,000072 RI$ . Może mieć to istotne znaczenie przy porównywaniu próbek szkła i prowadzić do stwierdzenia, że dwie różne próbki szkła o nieznacznie odmiennym  $RI$  są nierozróżnialne. Dla zminimalizowania tego błędu zaleca się wykonywać w tym samym dniu pomiary współczynników załamania światła porównywanych ze sobą próbek szkła.

Wyniki oznaczeń współczynników załamania światła dla próbek szkła należących do poszczególnych kategorii użytkowych szkła, uzyskane przy trzech długościach fal światła oświetlającego próbkę, przedstawiono w formie rozkładów na rycinach 3–5.

Należy zauważyć, że:

- rozkłady współczynników załamania światła dla pomiarów wykonanych przy trzech długościach fali wyglądają bardzo podobnie, co wynika z faktu wzajem-

- nej korelacji pomiędzy tymi współczynnikami. Niewielkie różnice są przypadkowe i wynikają najprawdopodobniej z niejednorodności badanej próbki szkła;
- przedziały wartości współczynników załamania światła dla odpowiedniego typu szkła w każdej z trzech długości fal są zbliżone;
  - zakresy  $RI$  dla odpowiednich typów szkła nakładają się częściowo, co uniemożliwia dokonanie na ich podstawie klasyfikacji mikrookruchów szklanych. Można oczekiwać, że wraz ze zmianą liczby pomiarów zarówno kształt rozkładów ulegnie pewnej zmianie, jak i zakresy współczynników załamania światła dla odpowiednich typów szkła.

Biorąc pod uwagę niewielkie różnice we współczynnikach załamania światła próbek szklanych i stosując metody wnioskowania statystycznego, sprawdzono, czy istnieje możliwość stwierdzenia, że porównywane ze sobą próbki pochodzą z różnych źródeł, a więc różnią się istotnie. Porównano zatem próbki zarówno w obrębie badanych kategorii użytkowych szkła, jak i w obrębie całej populacji próbek badanych.

Postawiono zatem hipotezę zerową  $H_0$ : wartości średnich współczynników załamania światła dwóch próbek szkła są równe ( $\mu_1 = \mu_2$ ) i weryfikowano ją wobec hipotezy alternatywnej  $H_1$ : nieprawda, że  $\mu_1 = \mu_2$ .

Do weryfikacji hipotezy zerowej można było zastosować test t-Studenta lub test Welcha będący zmodyfikowaną jego wersją [1, 10]. W przypadku obu tych testów przyjmuje się założenie, że wartości współczynników załamania światła w obrębie tego samego obiektu mają rozkład normalny.

O ile test t-Studenta stosuje się przy założeniu równych wariancji oznaczenia wartości mierzonego parametru porównywanych próbek szkła, to – gdy wartości wariancji nie są równe – możliwe jest stosowanie testu Welcha.

Przed przystąpieniem do porównań zweryfikowano hipotezy zerowe o jednorodności wariancji oznaczenia średniej wartości współczynnika załamania światła, odpowiadających poszczególnym próbkom wewnątrz trzech kategorii użytkowych szkła. Ponieważ liczba pomiarów współczynnika załamania światła dla poszczególnych próbek nie była taka sama, do weryfikacji hipotezy zerowej zastosowano test Bartletta [3].

Uzyskane wyniki testowania jednorodności wariancji wewnątrz trzech kategorii użytkowych szkła przedstawiono w tabeli I.

Dla badanych grup szkła nie można więc przyjąć założenia o jednorodności wariancji. Do porównań próbek szkła na podstawie zmierzonych współczynników załamania światła wybrano więc test Welcha [3, 10].

W celu oceny efektywności rozróżnienia próbek, porównywano tym testem ze sobą wszystkie możliwe do utworzenia pary próbek szkła, zarówno w obrębie całego badanego zbioru, jak i w obrębie badanych kategorii użytkowych. Liczba wszystkich możliwych porównań jest równa liczbie wszystkich różnych 2-elementowych kombinacji bez powtórzeń zbioru n-elementowego, zgodnie ze wzorem:

$$C_n^2 = \binom{n}{2} \frac{n!}{2!(n-2)!} \quad \{1\}$$

Tak więc dla zbioru wszystkich badanych próbek szkła (pochodzących z trzech badanych zbiorów łącznie) wykonano 3081 porównań. Hipotezę zerową o równych wartościach średnich współczynników załamania światła porównywanych próbek

zweryfikowano testem Welcha przy poziomie istotności 0,05. Przykładowe wyniki uzyskane dla dwudziestu par porównywanych próbek przedstawiono w tabeli II.

Analizując wyniki zamieszczone w tabeli, zauważyć należy, że dla dziewięciu par próbek można było przyjąć  $H_0$  przy założonym poziomie istotności  $\alpha$ , co oznacza, że porównywane pary próbek szkła były podobne (ich średnie współczynniki załamania były nierozróżnialne tą metodą). Dla reszty par próbek zamieszczonych w tabeli odrzucono  $H_0$ , co prowadzi do wniosku, że porównywane fragmenty szklane miały istotnie różne średnie współczynniki załamania światła i można je było łatwo odróżnić od siebie, a więc najprawdopodobniej pochodziły one z różnych obiektów szklanych.

Efektywność badania statystycznego zarówno dla próbek w obrębie każdego zbioru, jak i próbek pochodzących z różnych zbiorów, przedstawia tabela III.

Jak wynika z tabeli III, dla całej badanej populacji (79 próbek) dokonano ogółem 3081 porównań i stwierdzono, że tylko w przypadku 41 par porównywanych próbek różnice średnich współczynników załamania światła były nieistotne (przy  $\alpha = 0,05$ ). Oznacza to, że 41 par porównywanych próbek było podobnych (nierozróżnialnych ze statystycznego punktu widzenia).

Analizując wyniki otrzymane dla poszczególnych kategorii użytkowych, należy zauważyć, że w grupie próbek szkła okiennego na 703 porównane pary próbek, zastosowanie tej metody statystycznej nie pozwoliło na rozróżnienie tylko 7 par. W grupie próbek szkła pochodzących z szyb samochodowych wśród 325 utworzonych par porównywanych ze sobą próbek 11 par uznano za podobne ze statystycznego punktu widzenia, a zatem nieodróżnialne tą metodą na przyjętym poziomie istotności. Jest to stosunkowo największy procent par próbek podobnych z badanych populacji. Natomiast w grupie próbek szkła z reflektorów samochodowych na 105 par porównywanych próbek tylko dwie próbki były nierozróżnialne między sobą, co stanowi około jeden procent porównań.

Biorąc pod uwagę wszystkie porównywane pary próbek (tj. 3081), liczba wnioskowań fałszywie pozytywnych, a więc takich, dla których badanie statystyczne wskazuje na pochodzenie próbek z jednego obiektu, gdy w rzeczywistości pochodzą one z różnych, jest niewielka (41). W przypadku, gdy w wyniku np. oznaczeń składu pierwiastkowego badane fragmenty szklane zostaną już wstępnie zaklasyfikowane do określonej grupy szkła, prawdopodobieństwo rozróżnienia próbek szkła na podstawie zmierzonego współczynnika załamania światła jest różne w zależności od rodzaju grupy. Jak wynika z tabeli III, najtrudniej można odróżnić od siebie próbki w grupie szkła z szyb samochodowych, co prawdopodobnie wynika z małego zróżnicowania gatunkowego tego typu szkła. Natomiast porównywalny procent par próbek podobnych zaobserwowano w grupie szkła okiennego i w grupie szkła z reflektorów samochodowych.

Podczas badań zauważono, że wartości współczynników załamania światła mierzone przy trzech długościach fali:  $\lambda_1 = 488$  nm,  $\lambda_2 = 589$  nm,  $\lambda_3 = 656$  nm są skorelowane, zatem nie zaobserwowano żadnych dodatkowych możliwości dyskryminacyjnych wynikających z oznaczeń współczynników załamania światła dla  $\lambda_1 = 488$  nm i  $\lambda_3 = 656$  nm. Niecelowe jest zatem wykonywanie pomiarów współczynnika załamania światła przy innych długościach fal niż przy standardowej  $\lambda = 589$  nm.



## WNIOSKI

Uzyskane wyniki badań dowodzą, że jest możliwe rozróżnienie próbek szkła na podstawie pomiarów ich współczynników załamania światła. Konieczne jest jednak, aby przy ocenie różnic między próbkami stosować metody wnioskowania statystycznego. Z uwagi na brak jednorodności wariancji współczynników załamania światła szkła, test Welcha jest szczególnie przydatny do tych celów. Pozwala on na rozróżnienie próbek szkła pochodzących z różnych obiektów. Jedynie dla próbek posiadających zbliżone średnie współczynniki załamania światła i podobne odchylenia standardowe, metoda zawodzi. W takich przypadkach zastosowanie testu Welcha powoduje, że porównywane ze sobą próbki pochodzące z różnych obiektów są błędnie klasyfikowane jako pochodzące z tego samego obiektu. Uzyskane dane pozwalają oszacować częstość występowania w populacji odniesienia (np. populacji szyb okiennych) próbek o wartości  $RI$  na tyle bliskiej wyznaczonej dla badanej próbki materiału dowodowego i porównawczego, że nie można ich rozróżnić, stosując metody statystyczne.

Zaobserwowano, że różnice w wartościach współczynników załamania światła dla szkieł należących do jednej kategorii użytkowej są niewielkie, co wynika najprawdopodobniej z utrzymywania reżimu technologicznego (komputeryzacja procesu produkcji szkła, poddanie go systemowi kontroli jakości). Ponadto zakresy wartości współczynników załamania światła dla odpowiednich kategorii użytkowych szkła nakładają się na siebie. Zatem wartości współczynników załamania światła nie mogą stanowić jedynej podstawy do rozwiązywania problemów klasyfikacji szkieł.

W badaniach próbek szkła należy uwzględnić dodatkowo inne zmienne. Wiadomo, że wstępne wygrzanie próbek szkła zwiększa możliwość ich rozróżnienia, dostarczając niezależną zmienną –  $\Delta RI$  (różnica współczynników załamania światła po i przed wygrzaniem), która może zostać wykorzystana także przy klasyfikacji próbek szklanych. Inną zmienną może być skład pierwiastkowy szkła.

Podziękowania:

Autorzy dziękują prof. dr hab. Andrzejowi Parczewskiemu za dyskusję i krytyczne uwagi pomocne przy opracowaniu tego artykułu.