



# **ANALYSIS OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF GLASS FRAGMENTS BY LA-ICP-MS METHOD. PART I. OPTIMAL CONDITIONS FOR MICRO-SAMPLING OF CONTAINER GLASS FOR FORENSIC PURPOSES**

Dariusz WILK<sup>1,2</sup>, Ewa BULSKA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Faculty of Chemistry, Biological and Chemical Research Centre, University of Warsaw, Warsaw, Poland*

<sup>2</sup> *Department of Criminalistics, Faculty of Law and Administration, Jagiellonian University, Krakow, Poland*

## **Abstract**

Laser ablation inductively coupled plasma with mass spectrometry (LA-ICP-MS) allows for elemental analysis of the glass. LA-ICP-MS measurements are capable for providing reliable information about main and trace elements content, when optimal laser ablation conditions are applied and heterogeneity of evidence and control samples is taken into account during micro-sampling. The aim of the research was to set optimum conditions and proper methodology of micro-sampling for elemental analysis of glass fragments, particularly of samples taken from brown and green containers. The studies were focused on heterogeneous layers of container glass, which were created during manufacture processes (hot-end coatings) and corrosion processes.

The research shows that laser ablation in point mode with 20 Hz repetition rate allows for micro-sampling of representative part of the material, i.e. bulk analysis, without preparation of the sample. Many important elements for discrimination purposes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), including traces, can be determined in small glass fragments during LA-ICP-MS analysis with 20 Hz repetition rate. Applicability and suitability of CRM NIST 610 and CRM NIST 612 in analysis of container glass samples was confirmed within studies. It was also confirmed that elemental analysis of container glass can be performed with the use of 213 and 266 nm laser wavelength. Nevertheless lower fractionation effect, especially during measurements of colorless glass, was observed with 213 nm laser wavelength.

## **Key words**

Glass fragments, Container glass, Laser ablation, ICP-MS, Optimization.

*Received 4 August 2017; accepted 19 December 2017*

## **1. Introduction**

Glass is a material that is commonly used for ages (Davison, 2003; Janssens, 2013), initially for decorative purposes in form of glass beads (Purowski, Dzierżanowski, Bulska, Wagner, Nowak, 2012), stained glass windows (Wedepohl, Simon, 2010; Wilk, Kamińska, Walczak, Bulska, 2017), jewellery and glassware (i.e. drinkware and tableware). Glass decorative items were also applied as payment mean in the trade. Presently, glass is mainly used as a building and

utility material due to very good mechanical, optical, acoustic and thermal properties.

Despite good durability, glass objects (e.g. glass windows, bottles) will break down when large forces are imposed to the material during events such as car accidents, burglaries or robberies. Many fragments differed by size and shape are formed during the break and some of the fragments can attach to the textiles (Caddy, 2001; Curran, Hicks, Buckleton, 2000; Zadora, Martyna, Ramos, Aitken, 2014). Glass fragments recovered from the suspect clothes have

usually a linear dimension from 0.1 to 1 mm (Caddy, 2001). Similarity of physicochemical properties of glass fragments recovered from the suspect (named as recovered sample) and broken glass object (named as control sample) at the crime scene suggests presence of the suspect in this place. However it is necessary to consider during interpretation of the data the possibility of secondary transfer, environmental contamination of glass fragments and other factors.

Discrimination and classification of glass fragments are primarily based on refractive index (including refractive indexes measured before and after annealing; ASTM E1967-11a; Benett, Kim, Curran, Coulson, Newton, 2003; Newton, Kitto, Buckleton, 2005; Zadora, Wilk, 2009) and elemental composition (ASTM E2926-13; Caddy, 2001, Curran et al., 2000; Trejos et al., 2013; Zadora et al., 2014). **Scanning electron microscopy coupled with an energy dispersive X-ray spectrometer** (SEM-EDX) is routinely applied for analysis of the elemental content of glass fragments (De Roy, 2009). The non-destructive character of the measurements and relatively fast elemental analysis are crucial advantages of the method. SEM-EDX enables also observation of morphology of the sample, which is important for analysis of multi-layered glass objects, such as stained windows (Wilk et al., 2017). It is worth mentioning that limits of quantification in SEM-EDX analysis are about 0.1 wt.% for most of the elements, which means that it is possible to determine major components (in amount > 1 wt.% in the sample) and some of minor components (additive components, in amount from 0.01 to 1 wt.% in the sample). Considering the fact that characteristic radiation is emitted from about 0.5 to 1  $\mu\text{m}$  depth of the sample, SEM-EDX enables bulk analysis (it provides information about the average content of the element in the sample). Thus, the method is not suitable to determine the elemental composition of thin surface layers.

**Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry** (LA-ICP-MS) is the method capable for delivering information about trace elements content (below 0.01 wt.%). The method allows for direct, very sensitive elemental analysis of solid samples with low limits of detection and quantification (down to  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ). The LA-ICP-MS is recognized as micro-destructive method, because only small part of the sample is collected during actions of laser with surface of the object within ablation process. The spot diameter can be adjusted in range from 25 to 200  $\mu\text{m}$ , which allows for elemental analysis of forensic traces, especially glass fragments, car paint samples and inks or papers in documents (Orellana, Gálvez, Roldán, García-Ruiz, 2013). Limit of detection is depend on

spot diameter, that is area in the sample at which laser beam is focused. In practice, the bigger spot size, the lower detection limits are obtained during analysis. Pulse repetition rate (which can be usually applied in range from 4 Hz to 20 Hz) and energy of laser beam are also important parameters of ablation. Thin layers of solid objects can be studied by LA-ICP-MS method with using lower values of repetition rate and energy (Günther, Jackson, Longerich, 1999). Ablation can be carried out in the line mode (i.e. laser beam moves along a specific line at surface of the sample) and in the point mode (i.e. laser pulses are applied at a specific point in the sample). The line mode of ablation is recommended for analysis of elemental content of thin surface or subsurface layers (up to 0.1 – 1  $\mu\text{m}$  in thickness) and it is used for spatial distribution of elements on surface of the sample (so-called elemental mapping; van Elteren et al., 2013; van Elteren, Vanhaecke, 2016). However, the spot strategy allows for determination of changes in elemental composition of the sample from surface to interior layers by successive sampling at one spot (so-called depth profiling or drilling mode; Mason, Mank, 2001). Information about composition of layers up to about 100  $\mu\text{m}$  depth can be gained in this strategy. The depth resolution during analysis of the glass samples is about from 100 nm to 1.1  $\mu\text{m}$  and is connected with applied parameters of the ablation (Panighello, van Elteren, Orsega, Moretto, 2015).

**Optimization of laser ablation system parameters** is crucial for obtaining precise and accurate measurements and it should take into account type of the material, homogeneity level and size of the sample. The spot strategy of the ablation is recommended for elemental analysis of glass fragments, due to higher reproducibility than the line mode. During ablation in the line mode a constant supply of larger particles sampled from surface of the material enters to the plasma, thus increasing the signal intensity, but decreasing the precision due to non-uniform ionization. The single spot strategy showed less matrix dependence and fractionation effects (González, Fernández, Mao, Russo, 2004; Smith, Trejos, Watling, Almirall, 2006). The spot size ranging from 50  $\mu\text{m}$  to 100  $\mu\text{m}$  and about 10 Hz repetition rate are recommended for elemental analysis of glass objects. Minimum of three or four replicates should be conducted for each glass sample (ASTM E2927-16; De Roy, 2009; Orellana et al., 2013; Smith et al., 2006). Moreover, the laser beam should be focused slightly below the surface of the sample, resulting reduction of the fractionation effect during ablation by 213 and 266 nm UV lasers (Syta, Wagner, Bulska, 2014).

Glass objects are not really homogeneous materials, although they are produced in continuous processes in almost fully automated factories. Surfaces of glass sheets, produced by the float method, that is by pouring molten glass into a bath of molten tin, differ in the content of tin and sometimes other elements coming from liquid tin, as well as the refractive index. The heterogeneity of glass containers arises mainly from the contact of some parts of the object with the metal forms made in the blowing process and use of glass enriching substances. Moreover, glass deterioration in environment with moisture or water manifests as local changes in elemental composition (Grochal, 2008; van Elteren et al., 2013). Therefore, it is very important to provide a proper sampling in order to obtain representative results of the analysis. It is recommended to measure at least five glass fragments randomly sampled from different areas of glass pane. Measurements of glass containers should be performed for several fragments collected from the top, middle and bottom area of the object. Furthermore it is convenient to avoid the tin-side of float glasses, that is the surface of glass pane contacted with molten tin during production of glass by the float method (Trejos, Allmirall, 2005).

**Fractionation** of various sized particles crucially hampers the quantification using LA-ICP-MS. Elemental fractionation is the sum of non-stoichiometric effects occurred during ablation process, aerosol transport with carrier gas, atomization and ionization of particles in the inductively coupled plasma (Syta et al., 2014). Fractionation changes the analytical response of signal and leads to differences between composition of the material sampled by laser ablation, atomized and ionized in the plasma (i.e. result obtained during measurements) and composition of the investigated object (i.e. real, expected result). Fractionation depends on the laser-sample interaction, which is conditioned by parameters of the laser (i.a. wavelength, pulse length, fluency, profile and diameter of the spot), and physicochemical properties of the material and elements in the sample (i.e. ionization potential, melting and boiling points and solidification point; Fryer, Jackson, Longerich, 1995). The extent of the fractionation process connected with laser ablation sampling and aerosol transport can be estimated by using fractionation index (*FI*; Fryer et al., 1995). It can be expressed as ratio of mean intensity of the element of interest ( $I_E$ ) and mean intensity of the internal standard ( $I_{STD}$ ) in the first half ( $t_1$ ) and the second half ( $t_2$ ) of the ablation signal:

$$FI = \frac{(I_E/I_{STD})_{t_1}}{(I_E/I_{STD})_{t_2}}$$

FI values close to 1.0 indicate a low incidence of the fractionation process, while FI values above 1.5 show a crucial fractionation phenomenon (Syta et al., 2014). The behaviour of the elements during the atomization and ionization in the plasma can be assessed by the evaluation of the U/Th ratio, that is ratio of mean intensities of  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  isotopes. Their ionization potentials are very similar, thus the U/Th ratio should be close to the real ratio of the isotopes in the sample.

According to FI values, the elements can be classified to groups with similar behaviour during laser ablation. The division of the elements is consistent with Goldschmidt geochemical classification, which groups the siderophile, chalcophile, lithophile, atmophile and biophile elements (Jackson, 2008; Syta et al., 2014). It is worth emphasising that difference in FI for the analyte and the internal standard is crucial for accuracy of the measurements (Fryer et al., 1995; Jackson, 2008). The most of main components of typical modern glass can be classified as lithophile elements. Thus, silicon, calcium, potassium or sodium can be employed as the internal standard. Usually,  $^{29}\text{Si}$  isotope is recommended as the internal standard for elemental analysis of glass fragments by LA-ICP-MS for forensic purposes (ASTM E2927-16; Smith et al., 2006).

More pronounced fractionation effects are noticed **for longer laser wavelengths** utilized for the ablation. It can be explained by lower amount of energy delivered to the surface of the sample and the absorption of the energy in a larger volume of the sample. This leads to producing large particles (with diameter above 1  $\mu\text{m}$ ) from surface of the sample during ablation, which are transported less effectively into the plasma and not fully and uniformly atomized and ionized in the plasma (Guillong, Günther, 2002; Hattendorf, Latkoczy, Günther, 2003). The LA-ICP-MS study of four Corning archaeological reference glasses showed that measurements performed with 266 nm laser are less accurate compared with measurements with using 193 nm laser for ablation (Wagner, Nowak, Bulska, Hametner, Günther, 2012). Fractionation results from thermal processes during ablation with 266 nm laser. These processes are less evident during LA-ICP-MS elemental analysis with the use of the 213 nm laser wavelength. Fractionation effects during analysis of glass and metal objects can be reduced by maintaining low temperature (at about  $-77^\circ\text{C}$ ) of the sample (Jarošová, Walaszek, Wagner, Milde, Bulska, 2016).

Fractionation effects are less pronounced for lasers with shorter pulse duration (i.e. femtosecond lasers), which is connected with smaller particles produced from surface of the sample during ablation (Garcia, Lindner, von Bohlen, Vadla, Niemax, 2008). Earlier studies showed that fractionation is reduced for opaque materials, which is especially important for ablation with the use of the 266 nm laser wavelength (Guillong, Günther, 2002; Hattendorf et al., 2003). Laser radiation interacts not easily with transparent materials and a substantial fraction of the laser energy is transmitted deep into the sample, resulting in larger particles during laser ablation. Incomplete vaporization and ionization of larger particles in the plasma are connected with additional dependence of elemental temperature of condensation (Gaboardi, Humayun, 2009).

Proper LA-ICP-MS analysis can be performed by using non-matrix-matched **reference materials** as calibration standards (Jackson, 2008). Nevertheless, matrix effects are substantial for measurements with the use of lasers with higher wavelengths and longer pulse durations (that is nanosecond lasers), because particles produced during the ablation are large and particle size distribution is affected by properties of the matrix (Hattendorf et al., 2003). It is particularly important for non-transparent materials (Gaboardi, Humayun, 2009). Thus, fractionation effects will be different for applied reference materials and the sample due to lack of matching the matrix, which reduces accuracy of the measurements. SRM 610 glass from NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) is the most commonly applied reference material for analysis of different materials by LA-ICP-MS. NIST SRM 612 is recommended for analysis of container glass, while FGS02 from BKA (Bundeskriminalamt, Germany) is suitable for float glass analysis (De Roy, 2009; Smith et al., 2006).

The aim of the presented research was to specify the optimal conditions of measurements and provide the guide for the direct quantitative elemental analysis of glass fragments, especially of green and brown container glasses, using LA-ICP-MS. Different heterogeneous layers can be found in container glass, which are connected with hot-end or cold-end coatings or corrosion processes. Therefore, possibility of bulk analysis of glass fragments using LA-ICP-MS without sample preparation (i.a. cleaning, polishing, scratching or making fresh surfaces by breaking of the glass fragment) was evaluated. Applicability of glass reference materials with certified contents of many traces in elemental analysis of container glass fragments was

also checked. Additionally, influence of laser wavelength used for ablation on results was verified.

## 2. Materials and methods

Container glass samples, randomly collected from different places in several jars and colourless, brown and green bottles, were chosen for the research. Selected glass fragments were additionally placed for 1 year in room temperature over distilled water in a closed container, i.e. near 100% relative humidity, until tested to determine the effect of moisture corrosion in the glass on elemental composition results. NIST SRM 610 and 612 glasses (Jochum et al., 2011) were used as reference materials.

Elemental composition was determined using inductively coupled plasma mass spectrometer NexION 300D (Perkin Elmer SCIEX, Canada) coupled with two laser ablation systems: LSX-213 (Teledyne Cetac Technologies, USA) with 213 nm UV laser and LSX-200 (Teledyne Cetac Technologies, USA) with 266 nm UV laser. All experiments were performed using Ar as the carrier gas. Instrumental settings and data acquisition parameters are given in Table 1. Sample ablation was performed using different parameters. The spot diameter was adjusted to 50  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  and 200  $\mu\text{m}$  and pulse repetition rate was adjusted to 10 and 20 Hz. Measurements for each samples were carried out at least three randomly selected areas. Transient signals of intensity versus time were recorded for background (i.e. blank, signal recorded only for carrier gas) and during ablation of the sample. Quantitative analysis was based on mean signal intensity for selected isotopes, from which the mean background intensity was subtracted. The results of elemental composition were recalculated to the content of the oxides and sum normalisation to 100 wt.% was applied (Liu et al., 2008).

Content of main elements of glass fragments was additionally determined by Scanning Electron Microscope JSM-5800 (Jeol, Japan) coupled with Energy Dispersive X-Ray Spectrometer Link ISIS 300 (Oxford Instruments Ltd., UK). The measurements conditions were: accelerating voltages 20 kV, magnification from 1000 to 2000 times and live time 50 s. Concentrations of the main elements were calculated and normalised to 100 wt.% in SEMQuant software with using cobalt as calibration element.

Morphology and surface condition of samples after analyses carried out by LA-ICP-MS method were examined by optical microscope SMZ 18 (Nikon, Japan).

Table 1  
Instrumental settings and data acquisition parameters for LA-ICPMS

ICPMS characteristics and settings		
RF Power, (W)	1200	
Neb. gas flow rate, (L min <sup>-1</sup> )	0.94	
Carrier gas	Ar	
Scanning mode	Peak hopping	
Replicates	250	
Sweeps	1	
Dwell time, (ms)	5	
Isotopes monitored	<sup>7</sup> Li, <sup>11</sup> B, <sup>23</sup> Na, <sup>24</sup> Mg, <sup>26</sup> Mg, <sup>27</sup> Al, <sup>29</sup> Si, <sup>31</sup> P, <sup>39</sup> K, <sup>43</sup> Ca, <sup>49</sup> Ti, <sup>51</sup> V, <sup>52</sup> Cr, <sup>55</sup> Mn, <sup>57</sup> Fe, <sup>59</sup> Co, <sup>60</sup> Ni, <sup>65</sup> Cu, <sup>66</sup> Zn, <sup>85</sup> Rb, <sup>88</sup> Sr, <sup>90</sup> Zr, <sup>118</sup> Sn, <sup>121</sup> Sb, <sup>137</sup> Ba, <sup>139</sup> La, <sup>140</sup> Ce, <sup>178</sup> Hf, <sup>206</sup> Pb, <sup>207</sup> Pb, <sup>208</sup> Pb, <sup>232</sup> Th, <sup>238</sup> U	
Laser ablation characteristics and settings		
Laser ablation system	LSX-213	LSX-200
Type of laser	Nd:YAG 213nm	Nd:YAG 266 nm
Pulse duration (ns)	<6 ns	5
Energy (mJ)	5.2	5
Ablation mode	Point, scanning (line)	Point
Beam diameter (µm)	50, 100, 200	100
Pulse repetition rate (Hz)	10 / 20	10 / 20
Scan rate (µm s <sup>-1</sup> ) (line mode only)	25	–

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Setting operating conditions of laser ablation system for analysis of container glass fragments

Laser ablation can be performed with using different operating conditions and instrumental performance. The elemental analysis of small glass fragments (typically up to 1 mm in length) using LA-ICP-MS is usually performed in the spot mode of ablation

due to ability to take measurements for several areas of the sample, less pronounced fractionation effects and good precision and accuracy (González, Fernández, Mao, Russo, 2004; Smith et al., 2006). The scanning mode of ablation allows for obtaining composition of sub-surface layers, but it can be applied only for bigger glass fragments. Differences in damage range in container glass fragment after micro-sampling by LA-ICP-MS in point and scanning mode are presented in Fig. 1.

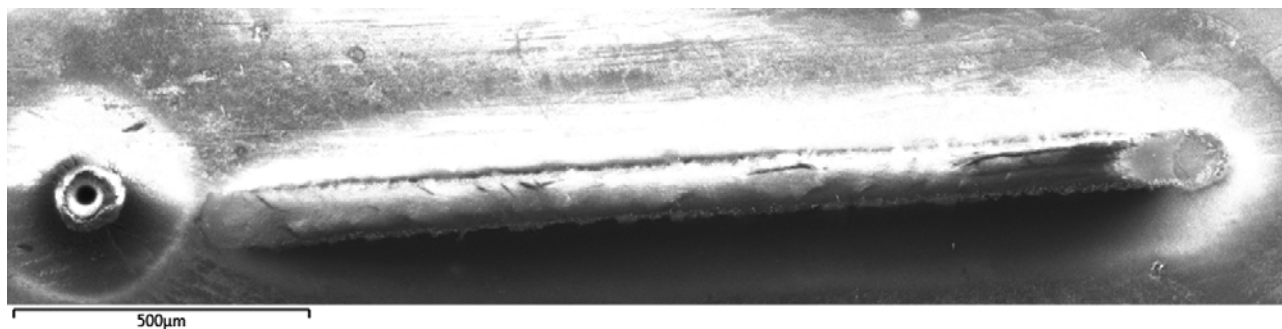


Fig. 1. SEM image of microdamages in colourless container glass fragment after ablation in point and line mode (laser energy: 5 mJ, spot size: 50 µm, repetition rate: 20 Hz, for line mode: scanning rate: 25 µm/s).

Usually high level of energy output of the laser (about 5 mJ) is applied for elemental analysis of glass fragments by LA-ICP-MS, because high density of energy of laser radiation is needed to produce particles by laser action from surface of the glass. It is connected with relatively good mechanical properties (hardness, strength) and limited absorption of UV radiation by the glass.

The spot diameter is adjusted to size of the glass fragment in range from 25  $\mu\text{m}$  to 200  $\mu\text{m}$ , but it is recommended to set up the spot size about 50 or 100  $\mu\text{m}$ . Lower limits of detection are arising with decreasing of the spot diameter, thus quantification of trace elements is not possible for very small values of spot size. Recommended repetition rate is 10 Hz for glass analysis (ASTM E2927-16).

LA-ICP-MS study using 213 nm laser for sampling fragments of container glass differed by colour show crucial influence of spot diameter and repetition rate on detection and quantification of elements. Limits of detection measured on NIST 610 reference glass using different operating condition of the laser ablation system are plotted in Fig. 2. Lower limits of detection (LOD) was calculated from the equation (Perkins, Pearce, 1995):

$$LOD = 3 \times (2I_{B_x})^{1/2} \times \frac{C_{RM_x}}{I_{RM_x}},$$

where:

$I_{B_x}$  – background intensity for analyte  $x$ ;

$C_{RM_x}$  – concentration of analyte  $x$  in reference material;

$I_{RM_x}$  – peak intensity of analyte  $x$ .

Improved detection, and thus quantification was observed for measurements with higher repetition rate (20 Hz; Fig. 2). This can be also confirmed by number of quantified elements obtained in measurements using different spot size (50, 100 and 200  $\mu\text{m}$ ) and repetition rate (10 and 20 Hz), which is presented in Table 2. For example, measurements using a repetition rate of 10 Hz allow for detection and quantification 17, 20 and 25 of 30 monitored elements depending on the spot size (Table 1 and 2). It is worth mentioning that detection and quantification of iron, potassium and chromium, that is important elements used for classification and discrimination of glass fragments, highly depend on operating conditions of the laser ablation system. The detection limits for these elements during analysis carried out at small spot sizes (e.g. 50  $\mu\text{m}$ ) or low repetition rates (10 Hz) exceed their content in some of samples of typical container glass. It can be connected

Table 2

*The influence of spot size and repetition rate of laser on detection performance and U/Th ratios for analyses of container glasses and reference materials (NIST 610, 612) by LA-ICPMS*

spot size ( $\mu\text{m}$ )	repetition rate (Hz)	number of quantified elements			U/Th ratio			
		container glass			NIST 610	NIST 612	NIST 610	NIST 612
		green	brown	colourless				
50	10	17	14	20	27	22	1.00	1.27
50	20	20	22	21	29	26	0.99	1.13
100	10	20	15	24	27	26	1.03	1.50
100	20	27	26	30	30	28	1.03	1.33
200	10	25	16	24	30	26	1.07	1.28
200	20	29	30	30	30	30	1.03	1.53

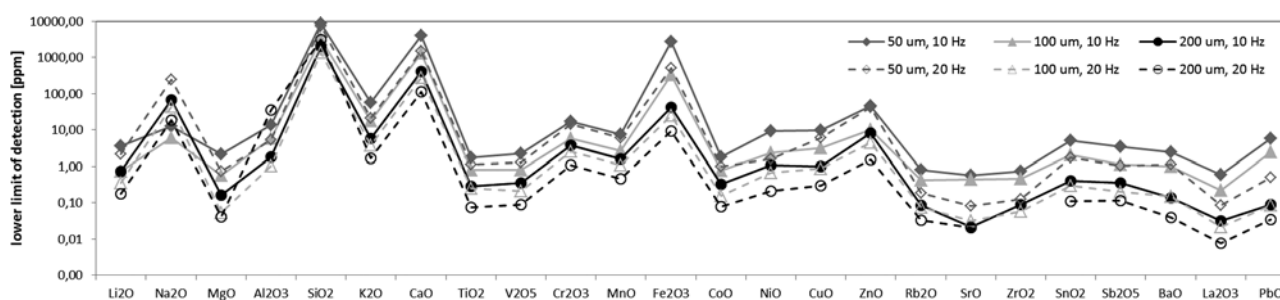


Fig. 2. Lower limits of detection (LOD) measured on the NIST 610 sample at different spot size and repetition rates.

with low abundances of  $^{53}\text{Cr}$  and  $^{57}\text{Fe}$  isotopes. Another cause of reducing detection and quantification is spectral interferences, which enhance signal of the background (e.g.  $^{39}\text{K}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ). Thus, repetition rate at 20 Hz or a spot size at least 100  $\mu\text{m}$  should be selected for the detection or quantification of aforementioned elements.

Data presented in Fig. 2 and in Table 2 indicate that analyses carried out at higher repetition rate (that is 20 Hz) allow for the quantification of many of elements. This is also pertained for measurements carried out at 50  $\mu\text{m}$  spot size. It is especially important for the samples with low content of traces, such as container glass fragments or NIST SRM 612 reference glass. Sampling of the material with high repetition rate of the laser is more effective, but much more destructive and microdamages are more pronounced in the sample.

Microscopic observations of damages after micro-sampling by LA-ICP-MS (Fig. 3) have revealed that the area of the sample from which particles were sampled by ablation carried out at 20 Hz repetition rate is about 10% larger than the area damaged during ablation with maintained repetition rate at 10 Hz. Additionally, area of deposition around the crater in the sample produced during ablation in the point mode at 20 Hz repetition rate is two times larger than area of deposition created after ablation at 10 Hz repetition rate (about 400  $\mu\text{m}$  of diameter, Fig. 4b). This effect is connected with big amount of particles produced during ablation at 20 Hz repetition rate.

Despite aforementioned effects, utilizing higher values of laser repetition rate does not enhance fractionation, which can be confirmed by U/Th ratio for NIST SRM 610 and 612 glasses (Table 2) and fractionation index (Fig. 5). Minor deviations of FI values

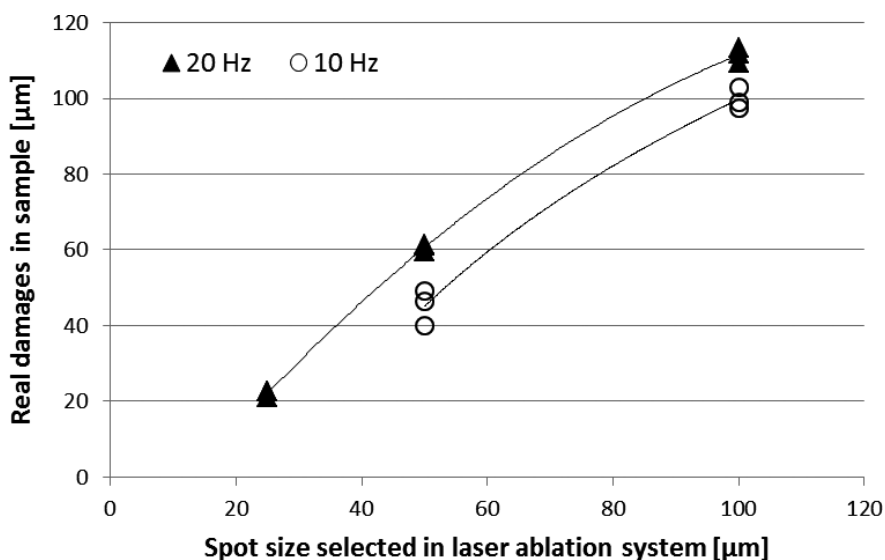


Fig. 3. Relationship between spot size selected for ablation and diameter of real damages in the colourless container glass fragment measured from optical microscope images.

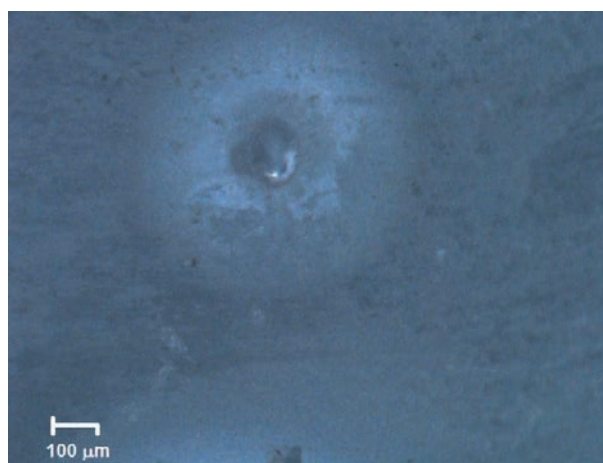
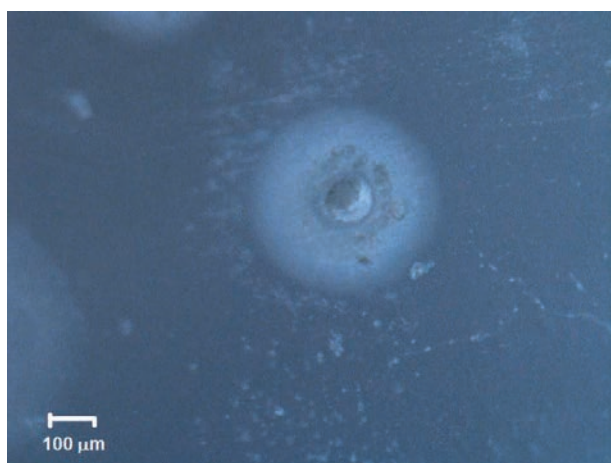


Fig. 4. Optical microscope images of craters produced in the colourless container glass fragment during ablation in the point mode (100  $\mu\text{m}$  spot size) with using different repetition rates: a) 10 Hz (a), b) 20 Hz.

from 1.0 are observed for several elements, i.a. copper, zinc, tin and antimony. This can be explained by heterogeneity of container glass, that is the presence surface layers enriched with tin and copper, which were introduced to the glass during production. The presence of the layers in the glass leads to differences in the signal intensity during first and second half of ablation and increases the fractionation index. Fractionation effect can be also connected with more pronounced differ-

ences in chemical properties of the elements and internal standard (that is silicon; Jackson, 2008).

The results of quantitative analysis of container glass fragments using LA-ICP-MS carried out at 20 Hz pulse repetition rate are consistent with results obtained for measurements carried out at 10 Hz pulse repetition rate. This can be observed for results of randomly selected green and colourless glass fragments, which are presented in Fig. 6 and 7 respectively. The

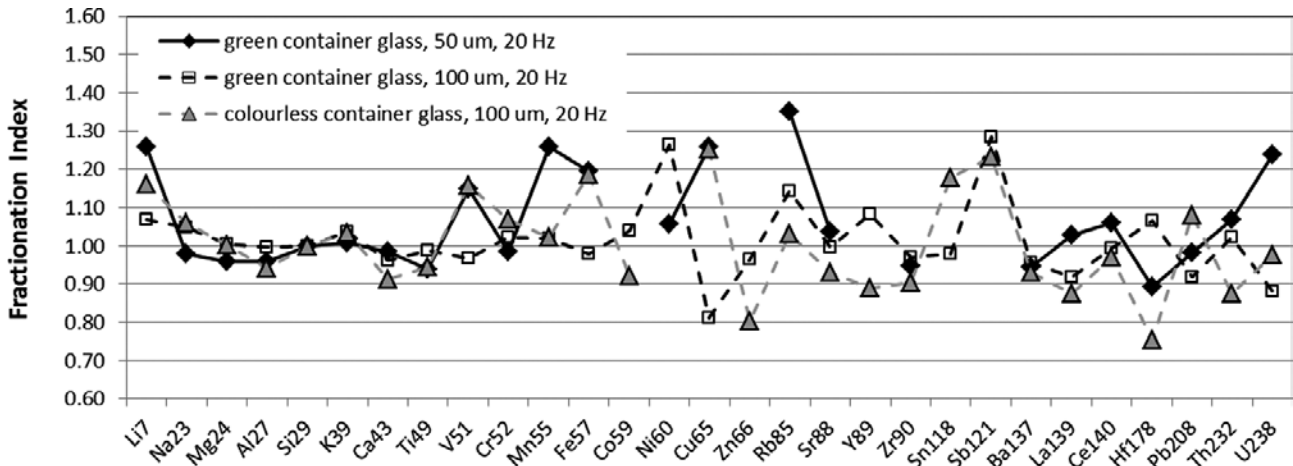


Fig. 5. Fractionation indexes calculated for LA-ICP-MS analysis of container glasses with using different spot sizes and repetition rate equal to 20 Hz.

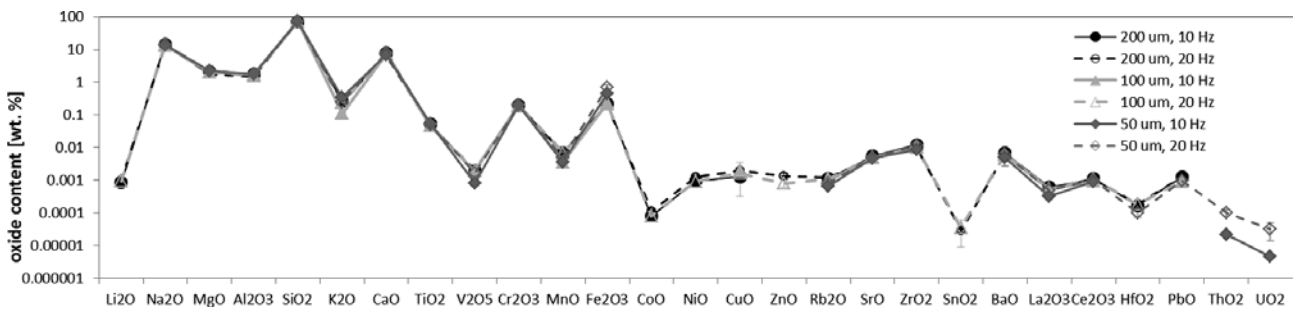


Fig. 6. Oxide content of the green container glass determined by LA-ICP-MS method at different laser ablation conditions using the reference material NIST 610 (mean values and standard deviation).

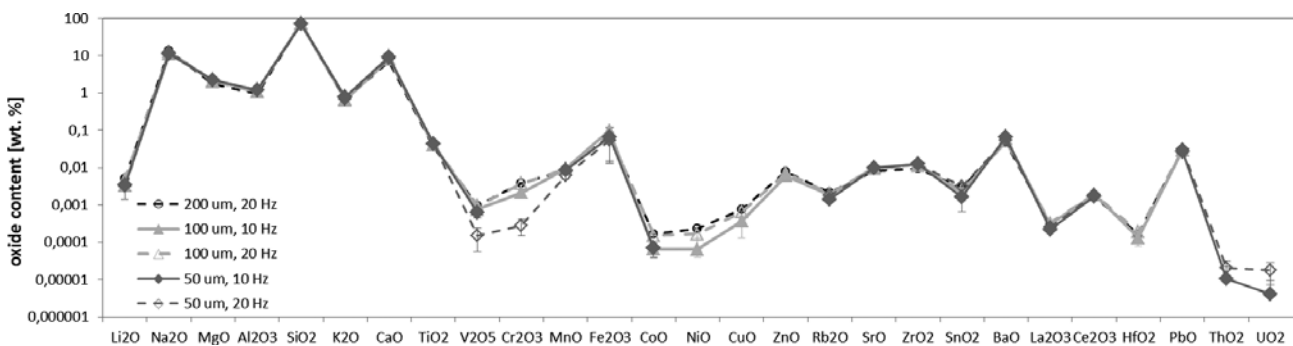


Fig. 7. Oxide content of the colourless container glass determined by LA-ICP-MS method at different laser ablation conditions using the reference material NIST 610 (mean values and standard deviation).



results of analysis are not influenced by ablation spot diameter. It is worth underlining that accuracy of measurements is not important as precision in comparative analysis of glass fragments. Precision expressed as relative standard deviation of the LA-ICP-MS instrument during analysis of randomly selected colourless glass fragment is presented in Fig. 8. For most of the analytes relative standard deviation is not exceed 8%, but precision of measurements of iron, chromium, copper, zinc and lanthanum is considerably higher. The research indicates that precision is also connected with operating conditions of the laser ablation system, because the highest precision is observed for measurements carried out at 20 Hz pulse repetition rate.

### 3.2. Reference material in elemental analysis of container glass fragments

Glass reference materials are applied in LA-ICP-MS investigations of many different solid materials due to high stability, easy storage and preparation for measurements. Table 3 summarizes main information about reference materials, which are commonly applied in elemental analysis of glass objects, and presents typical elemental composition of container glass differed by the colour. Information about reference materials used in analysis of special glasses, such as lead glass or archeological glass, was skipped in the Table.

Taking into account content of main elements, Society of Glass Technology (SGT) reference materials are properly matrix-matched to container glasses. Nevertheless, their crucial disadvantage is the lack of information about trace elements content, which should be determined by LA-ICP-MS for forensic purposes (ASTM E2927-16). This is connected with the reason that SGT reference materials are developed for  $\mu$ -XRF analysis. NIST SRM 610–616 glass series are the best

characterized solid reference materials, because about 70 elements were determined for each glass (Jochum et al., 2011). NIST SRM 610 and 612 are especially useful for analysis of container glass. Although content of most of main components of NIST SRM 610 and 612 is close to composition of glass container, MgO and K<sub>2</sub>O content are not properly matched. Similarly, elemental content of BKA FGS02 is well matrix-matched to container glass, with except of content of MgO and CaO. Nevertheless, information about BKA FGS02 composition is limited only to 17 elements (ASTM E2927-16) and the material is not easily accessible for units, which were not participated in its preparation.

NIST SRM 610 and 612 were selected for further research. The decision was based on similarity of content of main elements to container glass and accessibility of reference materials. The analysis of glass fragments was performed for randomly selected glass containers (green and colourless bottle). The results of analysis carried out with using NIST SRM 610 are presented in Fig. 6–7 and with using NIST SRM 612 are plotted in Fig. 9–10, respectively for green and colourless container glasses. Similar quantitative results were obtained for analysis carried out with using NIST SRM 610 and 612 as reference materials for calibration. It is especially observed for trace elements content. Content of main elements determined by LA-ICP-MS is also consistent with results from SEM-EDX analysis. It indicates that selected reference materials are suitable for quantitative elemental analysis of container glass. The U/Th ratio are close to 1.0 (Table 2), which suggests only slight fractionation effects. More pronounced effects are however noticed for analysis carried out with using NIST SRM 612 as reference materials, which can be explained by transparency of the material. As mentioned above, substantial fraction of the laser radiation is transmitted

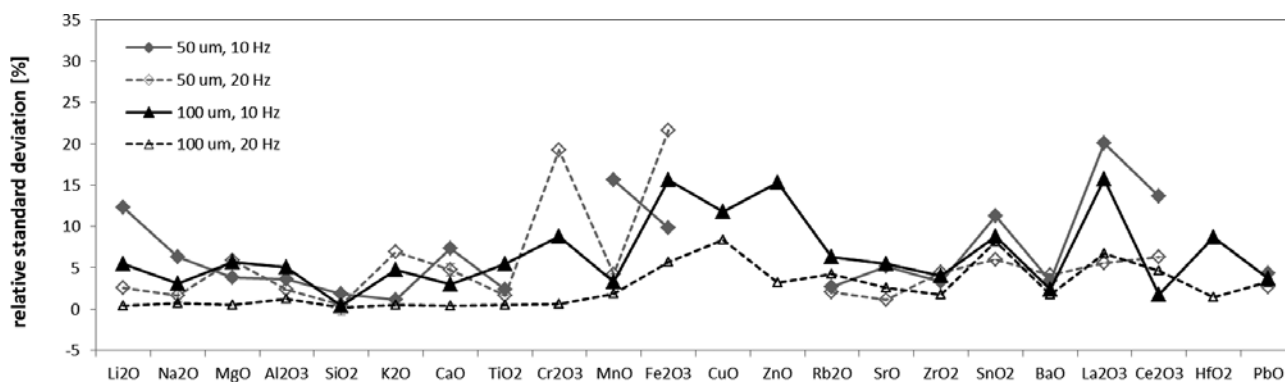


Fig. 8. Precision (relative standard deviation, %) of the LA-ICP-MS instrument, measured using the reference material NIST 610 on 5 replicates at different laser ablation conditions.

deep into the transparent sample due to limited absorption resulting in production of particles with diameter about 1  $\mu\text{m}$  during laser ablation (Guillong, Günther, 2002). Large particles are not fully atomized and ionized in the plasma, which manifests by fractionation effect (Gaboardi, Humayun, 2009; Guillong, Günther, 2002; Hattendorf et al., 2003).

It is worth noticing that low content of some of the elements in NIST SRM 612 (Table 3) prevents the determination of these elements in the samples (Fig. 9 and 10). It can be especially observed in measurements carried out at small spot size (50  $\mu\text{m}$ ) and low pulse repetition rate (10 Hz). At these operation conditions signal intensity of some of the elements in reference material is similar to background signal and prohibits quantification of the element in the sample, regardless of the content in the sample. It is a crucial limitation of one-point external calibration using ablation of reference material. The issue is especially related to aforementioned components, which are important for comparative analysis of glass, that is potassium and iron oxides. Therefore, NIST SRM 610 is recommended for elemental analysis of small container glass fragments, for which it is not possible to carry out measurements at 100  $\mu\text{m}$  spot size or with setting pulse repetition rate at 20 Hz. Another solution is to add information about content of these elements in the sample by using SEM-EDX.

### 3.3. Micro-sampling strategy for the analysis of corroded container glass fragments

Corrosion processes in presence of water or humid air are not only related to archaeological glass (Janssens, 2013; van der Snickt, Legrand, Caen, Vanmeert, Alfeld, Janssens, 2016; van Elteren et al., 2013; Wilk et al., 2017), but they are also occurred in modern glass. The composition of container glass can be affected also by corrosion processes, because usually at least one of the surface of the container contacts with stored humid materials or liquids. Changes in elemental composition of container glass connected with corrosion were examined by LA-ICP-MS in the scanning mode, that is through following ablations for specified line in the sample.

Comparison of elements content determined during following ablations in the line mode reveals corrosion changes in container glass exposed for 1 year to 100% relative humidity. Oxide content ratios for first and second ablations (1LA/2LA) are differed from ratios calculated for second and third ablations (2LA/3LA), and they are also differed from results obtained for the glass stored in dry conditions (Fig. 11).

Table 3  
Reference materials applied in elemental analysis of modern

Reference material	Type of material	oxide content (wt. %)				
		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
NIST610	glass	13.4	0.0716	1.95	69.7	0.0559
NIST612	glass	13.7	0.0113	2.03	72.1	0.0075
NIST614	glass	13.7	0.0056	2.04	72.1	0.0036
NIST616	glass	13.7	0.0058	1.99	72.5	0.0035
NIST620	soda lime flat glass	14.39	3.69	1.8	78.3	0.35
NIST621	soda lime container glass	12.74	0.27	2.76	71.13	2.01
NIST1830	soda lime float glass	13.75	3.9	0.12	73.07	0.04
NIST1831	soda lime sheet glass	13.32	3.51	1.21	73.08	0.33
SGT6	colourless soda-lime-silica container glass	14.65	<0.1	1.70	73.06	<0.1
SGT7	colourless soda-lime-silica container glass	13.90	0.14	1.50	72.64	0.43
SGT10	amber soda-lime-silica container glass	12.2	1.81	1.62	72.7	0.35
SGT11	green soda-lime-silica container glass	13.6	2.14	1.83	70.7	0.69
BCS 525	low iron float glass	13.43	4.28	0.167	72.55	0.087
BKA FGS01	float glass	13.86	3.96	0.28	73.15	0.11
BKA FGS02	float glass	13.55	3.88	1.40	71.71	0.55
Colourless container glass (24 objects)		14.36	1.64	1.73	70.80	0.46
Green container glass (8 samples)		14.32	2.40	2.25	69.03	0.39
Brown container glass (4 samples)		15.12	1.15	1.83	69.78	0.29

*glass and typical composition of glass containers*

CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	NiO	CuO	ZnO	SnO <sub>2</sub>	BaO	number of certified elements
11.4	0.0754	0.0596	0.0573	0.0655	0.0521	0.0584	0.0552	0.0573	0.0546	0.0505	72
11.9	0.0073	0.0053	0.0050	0.0073	0.0045	0.0049	0.0047	0.0049	0.0049	0.0044	69
11.9	0.000602	0.000174	0.000183	0.002688	0.000100	0.000140	0.000171	0.000347	0.000213	0.00036	70
11.8	0.000442	0.000058	0.000079	0.002288	0.000006	0.000055	0.000088	0.000012	0.000150	0.00026	64
5.96	0.018	–	–	0.043	–	–	–	–	–	–	9
10.71	0.014	–	0.002852	0.04	–	–	–	–	–	0.11	11
8.56	0.011	0.001063	0.001317	0.121	0.000061	–	–	0.000809	0.004291	0.001183	45
8.2	0.019	–	0.001717	0.087	–	–	–	–	–	–	20
9.97	0.02	–	–	0.034	–	–	–	–	–	–	9
11.03	0.042	–	–	0.044	–	–	–	–	–	–	9
10.7	0.097	0.020	–	0.325	–	–	–	–	–	0.02	11
10.3	0.068	0.205	–	0.342	–	–	–	–	–	0.03	10
8.91	–	–	0.0012	0.0166	–	–	–	–	–	0.0041	16
8.48	0.0115	–	0.0056	0.0829	–	–	–	–	0.0024	0.0045	17
8.30	0.0544	–	0.0285	0.3717	–	–	–	–	0.0119	0.0222	17
10.85	0.0159	0.0084	0.0131	0.0248	<LOD	<LOD	<LOD	0.0005	0.0005	0.0309	–
11.17	0.0164	0.2255	0.0154	0.1040	0.0001	0.0001	0.0002	0.0007	0.0001	0.0281	–
11.42	0.0192	<LOD	0.0145	0.1327	0.0001	0.0000	0.0001	0.0006	0.0000	0.1912	–

Deterioration is mainly connected with main components: Na<sub>2</sub>O, MgO, K<sub>2</sub>O and PbO. Increased content of Na<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>O is observed in surface layers of the sample stored in dry conditions in comparison to internal (sub-surface) layers. Surface layers of the glass exposed in humid air are depleted of these components.

Changes in the concentrations of some elements in areas located near surface of the glass caused by the corrosion in humid conditions are important for

forensic investigations, because they can interfere the interpretation of results and they can increase the level of false negative answers. Changes in composition of the glass related to corrosion can occur in several cases, for example when the sample was recovered from suspect's clothes much later than the control sample was collected from the crime scene, or when one of the sample was not properly collected, packed and stored (e.g. the material was collected in sealed package containing moisture or water). In aforementioned

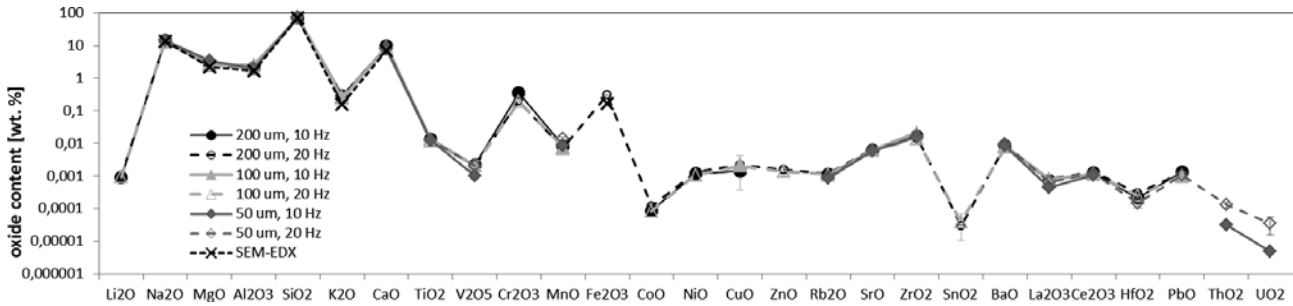


Fig. 9. Oxide content of the green container glass determined by LA-ICP-MS method at different laser ablation conditions using the reference material NIST 612 (mean values and standard deviation) and by SEM-EDX method.

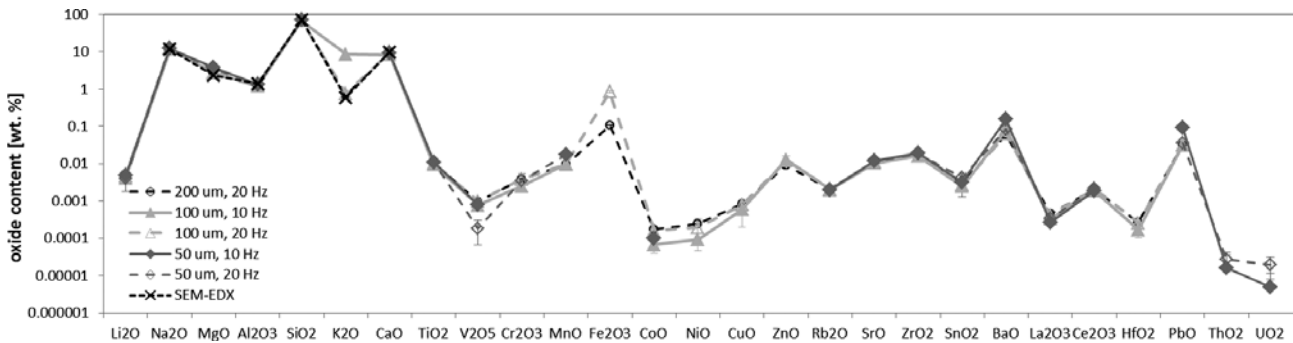


Fig. 10. Oxide content of the colourless container glass determined by LA-ICP-MS method at different laser ablation conditions using the reference material NIST 612 (mean values and standard deviation) and by SEM-EDX method.

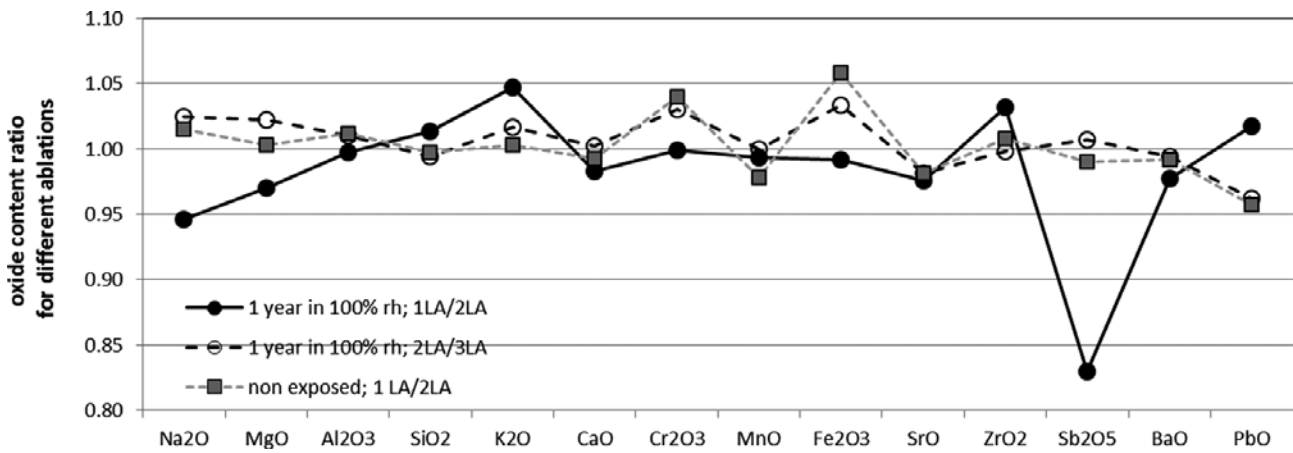


Fig. 11. Oxide content ratios of the green container glass exposed 1 year in 100% relative humidity determined by LA-ICP-MS method during following ablations in the line mode.

cases corrosion changes can occur only in one of the sample and thus they will strongly hamper solving the comparison problem. Moreover, deterioration of the samples due to corrosion can proceed at different rates at individual places in the glass object (e.g. inside a bottle or a jar, on exterior surfaces of a window pane), which increase heterogeneity of the glass. Thus, micro-sampling strategy during LA-ICP-MS analysis should be aimed for providing representative results for whole sample without misleading information about corroded areas in the sample.

Content of selected elements determined for glass fragment exposed for 1 year to 100% relative humidity and the glass stored in dry and closed container are given in Table 4. The samples were collected from the same area of the green bottle. Data describing elemental content of glass are expressed as mean values of element content normalised by the oxygen content and transferred by taking the logarithm to base 10. This approach brings the data closer to normality and reduces the instrumental stochastic measurement fluctuations (Zadora et al., 2014). Hotteling's  $T^2$  test was applied to check null hypothesis that mean data (expressed as log ratio of elemental concentrations) vectors for two samples are equal statistically. R software ([www.r-project.org](http://www.r-project.org)) was applied for calculations of the  $p$ -value. The aim of the test was to establish whether applied operating conditions of the laser ablation system is suitable for comparative analysis of glass fragments regardless of corrosion changes occurred in surface layers in the sample. The test is used only to check whether null hypothesis ( $H_0$ :  $(\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_K, \mu_{Ca}, \mu_{Ti}, \mu_{Mn}, \mu_{Fe}, \mu_{Ba})_{\text{glass fragment with corrosion changes}} = (\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_K, \mu_{Ca}, \mu_{Ti}, \mu_{Mn}, \mu_{Fe}, \mu_{Ba})_{\text{glass fragment without corrosion changes}}$ ) is rejected at assumed  $p$ -value. Mean data vectors for two samples should be equal statistically, because both samples were collected from one object. Thus, it can be assumed that null hypothesis  $H_0$  is true. Rejection of the null hypothesis  $H_0$  even though it is true during significance test of physicochemical data is recognized as Type I error (Miller, Miller, 2010).

Similarity of determined features in two samples is assessed during the comparison stage, which is the first stage within so-called classical approach based on significance testing. If those samples are deemed similar at assumed confidence level in the first stage, the second stage will be performed, at which the rarity of the determined physicochemical features in the relevant population will be estimated. Omitting the second stage makes it impossible to estimate the evidence value of the sample. Contrary, if the samples are deemed dissimilar in the first stage, then the analysis is stopped and the samples are recognized as originated from two

different sources (Aitken, 2006; Zadora et al., 2014; Zadora, 2015). Heterogeneity of the glass (i.e. within-object variability), also connected with corrosion changes in the object, is crucial for solving comparison problem and interpretation of the data.

The Hotteling's  $T^2$  tests were carried out to check whether the results of LA-ICP-MS analysis of glass samples deteriorated by corrosion with using specified micro-sampling strategy lead to Type I error. Thus, assessment of the rarity of the determined physicochemical features in the relevant population of glass samples were not performed, although it is important for evaluation of evidence value of physicochemical data (Zadora et al., 2014).

The calculated  $p$ -value (0.1417; Table 4) exceeds assumed  $p$ -value (0.05), which means that results, which were obtained from LA-ICP-MS analysis of samples collected from one object, are not influenced by corrosion changes in the samples. The results show that analyses carried out in the point mode at 100  $\mu\text{m}$  spot size with a pulse repetition rate of 20 Hz allow for micro-sampling of internal layers of the glass. It is worth mentioning that calculations were based on mean values calculated from 60 signal intensities registered at final part of the ablation for each specified point in the sample. It can be assumed in this approach that registered signal is connected only with internal layers in the glass fragment.

#### 3.4. Micro-sampling strategy of container glass fragments with surface layers created during production

Thin layer of tin or other elements coming from bath of molten tin, into which molten glass was poured, can be observed at one of the surfaces of float glass. Enrichment of elements is also occurred at some of the surfaces in container glass, which can be connected with application of hot- or cold-end coatings and contact of the glass with metal forms employed in the blowing process. SEM-EDX provides information about morphology and variability of the elemental composition within the glass sample. Nevertheless, SEM-EDX analysis is limited to determination of main and minor components in layers in the glass due to relatively high limits of detection and quantification.

LA-ICP-MS is capable for delivering information about elemental composition of layers in the glass, including content of trace elements. Thus, in accordance with previous research focused in the forensic analysis of glass fragments by LA-ICP-MS (Trejos, Almirall, 2005; Trejos et al., 2013) it is convenient to avoid the

external (surface) layers in the sample. The other areas selected in the sample or fresh surfaces obtained after breaking or polishing the sample should be used for analysis. Accidental LA-ICP-MS analysis of enriched layers may lead to a false negative result in forensic comparison of recovered fragments.

Therefore, possibility of bulk analysis of glass fragments using LA-ICP-MS without avoiding such external layers in the sample were evaluated in this part of the work. Content of selected elements is differed for external (surface) and internal layers in container glass. The differences were revealed during following ablations in the line mode performed in selected area in the sample. The most pronounced differences in brown container glass are observed for content of  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$  and  $Fe_2O_3$  (Fig. 12). Composition of external and internal layers in colourless container glass is differed mostly by content of tin and copper oxides. Internal layers of the glass fragment are sampled during the second ablation in the line mode carried out with a pulse repetition rate of 20 Hz. Thus, the research confirms high sensitivity and spatial resolution of LA-ICP-MS, which allows for determination of elements content of thin layers in the glass.

Bulk analysis of container glass fragments, that is analysis of representative composition of the glass under surface layers, can be performed by using ablation in the spot mode. The content of selected elements in brown and colourless container glasses are given in Table 5. The results were normalised and transformed by taking the logarithm to base 10.

Elemental composition of the material micro-sampled from surface layers in two different sides of the container (that is from external and internal side of the object) is compared to elemental composition of internal layers in the glass in Hotelling's  $T^2$  tests. The  $p$ -values calculated for measurements carried out with pulse repetition rate of 10 Hz do not exceed assumed  $p$ -value (0.05), which means that null hypothesis ( $H_0$ :  $(\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_K, \mu_{Ca}, \mu_{Fe}, \mu_{Cu}, \mu_{Zn}, \mu_{Zr}, \mu_{Sn})_{surface\ layer} = (\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_K, \mu_{Ca}, \mu_{Fe}, \mu_{Cu}, \mu_{Zn}, \mu_{Zr}, \mu_{Sn})_{inside\ glass}$ ) should be rejected, although the samples were collected from one object. Thus, results of the analysis lead to Type I error. In the two-stage approach of comparison of evidences the result allows for decision that the two sets of sample came from different sources (i.e. objects.). The error can be explained by the fact ablation with pulse repetition rate of 10 Hz

Table 4

Composition of green container glasses exposed for 1 year to 100% relative humidity and glass non exposed to corrosion environment (expressed as mean values of element content normalised by the oxygen content and transferred by taking the logarithm to base 10) with  $p$ -value calculated in Hotelling's  $T^2$  test

	$\log_{10}(\text{element content} / \text{oxide content})_{\text{mean}}$										$p$ -value
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ba	
exposed 1 year in 100% rh	-0.603	-1.704	-1.730	-0.147	-2.092	-0.794	-3.028	-3.251	-2.279	-3.259	0.1417
non exposed glass	-0.597	-1.700	-1.714	-0.150	-2.048	-0.767	-2.997	-3.234	-2.259	-3.223	-

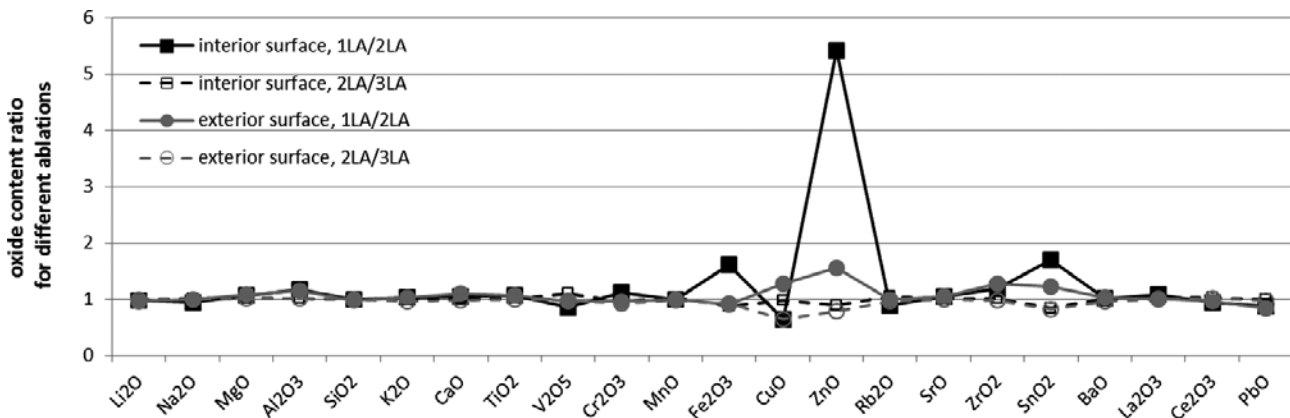


Fig. 12. Oxide content ratios of the brown container glass determined by LA-ICP-MS method during following ablations in the line mode at different surfaces of the sample.

allows only for sampling particles from thin surface layers in the glass. Such operating conditions is not suitable for micro-sampling of internal layers in the sample. The differences in elemental composition is not only related to trace elements, which are characteristic for surface layers (e.g. SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>), but they also are observed for main elements.

The *p*-values calculated for LA-ICP-MS analysis carried out with pulse repetition rate of 20 Hz exceed assumed *p*-value (0.05). This means that the results do not lead to Type I error connected with chosen micro-sampling strategy and selected operating conditions. The results are not influenced by selected side of the glass container. It is worth noticing that mean values calculated from 60 signal intensities registered

at final part of the ablation for each specified point in the sample were taken into consideration during hypothesis testing.

### 3.5. Laser wavelength used for ablation

Influence of laser wavelength on results of container glass analysis by LA-ICP-MS was evaluated during measurements performed with two laser-ablation systems, equipped with 213 nm and 266 nm UV lasers.

It was found for glass fragments collected from brown and green containers that the quantitative results acquired with different laser wavelengths are generally similar (Fig. 13). Some differences are observed for content of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, ZnO i SnO<sub>2</sub> in

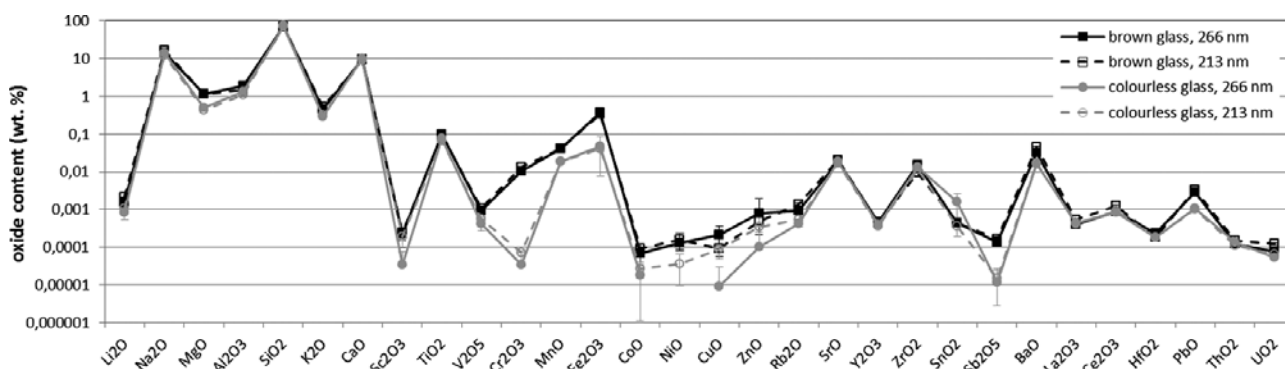


Fig. 13. Oxide content ratios of brown and colourless container glasses determined by LA-ICP-MS method using laser ablation systems differed by wavelength of the laser (213 nm and 266 nm).

Table 5

Comparison of results of elemental composition of brown and colourless container glasses sampled from different places in the object determined by LA-ICP-MS with using different repetition rates (100 μm spot size) and with *p*-values calculated in Hotelling's *T*<sup>2</sup> tests

	repetition rate	sample	$\log_{10}(\text{element content} / \text{oxide content})_{\text{mean}}$											<i>p</i> -value
			Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Zr	Sn	
brown	10 Hz	external surface	-0.587	-1.824	-1.796	-0.140	-2.054	-0.906	-1.731	-5.054	<LOD	-3.651	-5.340	2.55 x 10 <sup>-6</sup>
		internal surface	-0.590	-1.840	-1.782	-0.140	-2.026	-0.852	-2.306	-5.617	-4.766	-3.847	-5.104	0.4712
	20 Hz	external surface	-0.577	-1.821	-1.748	-0.144	-2.030	-0.834	-2.285	-5.480	-5.052	-3.832	-5.147	0.3183
		inside glass	-0.590	-1.840	-1.783	-0.140	-2.026	-0.852	-2.307	-5.617	-4.766	-3.847	-5.104	–
colourless	10 Hz	external surface	-0.605	-2.218	-1.932	-0.130	-2.194	-0.895	<LOD	<LOD	<LOD	-3.776	-4.015	6.13 x 10 <sup>-5</sup>
		external surface	-0.612	-2.228	-1.975	-0.127	-2.241	-0.921	-3.223	<LOD	-5.264	-3.855	-5.243	0.1522
	20 Hz	inside glass	-0.625	-2.264	-1.959	-0.127	-2.228	-0.903	-3.248	<LOD	-5.765	-3.812	-5.199	–

colourless container glass only. The results can be explained by fractionation during ablation of transparent glass with 266 nm laser. The effect is less pronounced in LA-ICP-MS analysis of opaque glass and in measurements carried out with 213 nm laser (Fig. 14). As expected, wavelength of the laser radiation affects the results for colourless glass due to significant element fractionation (Guillong, Günther, 2002; Hattendorf et al., 2003).

Nevertheless, this issue does not influence strongly on quantification of container glass fragments using NIST SRM glasses for calibration. Comparable results are especially observed for content of trace elements (Fig. 13). Therefore, the results indicate that quantitative analysis of container glass can be performed with the use both of laser wavelengths.

#### 4. Conclusions

Similarly as for all kind of materials, setting operating conditions of laser-ablation system is necessary for proper elemental analysis of container glass fragments by LA-ICP-MS. A higher number of elements can be determined within analyses carried out at higher spot size, which is connected with reduced values of detection and quantification limits. It is recommended to use higher pulse repetition rate of the laser (20 Hz) during elemental analysis of small glass fragments, for which ablation should be performed for small spot sizes (50  $\mu\text{m}$ ). This allows for determination of higher number of trace elements and important components used for solving comparison problem of glass fragments ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{K}_2\text{O}$ ). Moreover, fractionation effects are not very pronounced during ablation with high pulse repetition rate (that is of 20 Hz).

NIST SRM 610 and 612 reference materials are generally suitable for elemental analysis of container

glass fragments. Nevertheless, the data indicate that NIST SRM 612 is not recommended as external standard for elemental analysis of small glass fragments, for which it is necessary to use small spot size (50  $\mu\text{m}$ ) or low pulse repetition rate (10 Hz). Thus, analysis of small glass fragments should be carried out with using NIST SRM 610 or content of selected components (i.a.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{K}_2\text{O}$ ) should be determined by SEM-EDX.

External (surface) layers of the glass, for which elemental composition can be differed from internal layers due to actions and processes occurred during production (for example pouring liquid glass onto molten tin bath, surface treating) or surface deterioration phenomena of the glass, should be taken into consideration during elemental analysis by LA-ICP-MS. The research showed that laser ablation in the point mode with pulse repetition rate of 20 Hz allows for micro-sampling of representative part of the material, i.e. bulk analysis, without preparation of the sample. Thin external layers of the glass are removed very fast and effective during first part of ablation carried out at described strategy, and then internal layers of the glass are sampled, which are used for bulk analysis. Internal layers of the glass are also sampled during the second ablation in the line mode carried out with a pulse repetition rate of 20 Hz.

Application of the 213 nm laser is recommended for micro-sampling of container glass. It is connected with relatively high density of energy of laser and low elemental fractionation. Nevertheless, quantitative analysis of container glass can be also carried out with the 266 nm laser ablation used for sampling. This is especially suitable for analysis of opaque glass.

#### Acknowledgements

Research was supported by National Science Centre of Poland from funds granted within post-doctoral internship based on decision no. DEC-2013/08/S/ST4/00560.

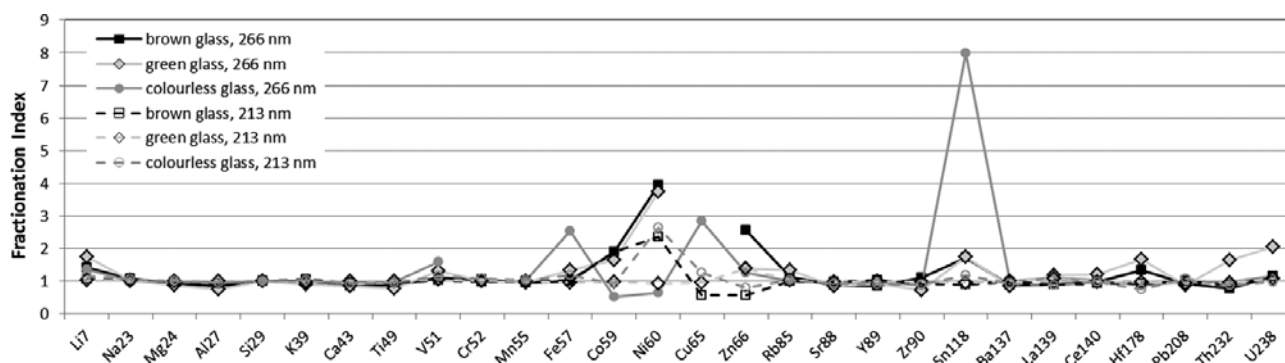


Fig. 14. Fractionation indexes calculated for LA-ICP-MS analysis of container glasses with using laser ablation systems differed by wavelength of the laser (213 nm and 266 nm).



## References

1. Aitken C. G. G. (2006). Statistics in forensic science. Part II. An aid to the evaluation of evidence. *Problems of Forensic Sciences*, 65, 68–81.
2. ASTM E1967-11a, *Standard Test Method for the Automated Determination of Refractive Index of Glass Samples Using the Oil Immersion Method and a Phase Contrast Microscope*.
3. ASTM E2926-13, *Standard Test Method for Forensic Comparison of Glass Using Micro X-ray Fluorescence ( $\mu$ -XRF) Spectrometry*.
4. ASTM E2927-16, *Standard Test Method for Determination of Trace Elements in Soda-Lime Glass Samples Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Forensic Comparisons*.
5. Bennett, R., Kim, N., Curran, J., Coulson, S., Newton, A. (2003). Spatial variation of refractive index in a pane of float glass. *Science & Justice*, 43, 71–76.
6. Caddy, B. (ed., 2001). *Forensic examination of glass and paints*. London & New York: Taylor & Francis.
7. Curran, J. M., Hicks, T. N., Buckleton, J. S. (2000). *Forensic interpretation of glass evidence*. Boca Raton: CRC Press.
8. Davison, S. (2003). *Conservation and restoration of glass*. Oxford: Butterworth Heinemann.
9. De Roy, G. (2009). *ENFSI Best Practice Manual for forensic glass examination*. Brussels: ENFSI.
10. Fryer, B. J., Jackson, S. E., Longrich, H. P. (1995). The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma – mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the Earth sciences. *The Canadian Mineralogist*, 33, 303–312.
11. Gaboardi, M., Humayun, M. (2009). Elemental fractionation during LA-ICP-MS analysis of silicate glasses: implications for matrix-independent standardization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24, 1188–1197.
12. Garcia, C. C., Lindner, H., von Bohlen, A., Vadla, C., Niemax, K. (2008). Elemental fractionation and stoichiometric sampling in femtosecond laser ablation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23, 470–478.
13. González, J. J., Fernández, A., Mao, X., Russo, R. E. (2004). Scanning vs. single spot laser ablation ( $\lambda = 213$  nm) inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 59, 369–374.
14. Grochal, E. (2008). Odporność chemiczna szkielek krzemianowych w aspekcie podatności ich na procesy korozyjne. *Prace Instytutu Szkła, Ceramiki Materiałów Ogniotrwałych*, 2, 77–90.
15. Guillon, M., Günther, D. (2002). Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma – mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 831–837.
16. Günther, D., Jackson, S. E., Longrich, H. (1999). Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma-mass spectrometers. *Geostandards Newsletter*, 26, 181–196.
17. Hattendorf, B., Latkoczy, C., Günther, D. (2003). Laser Ablation-ICP MS. It's the aerosol size that really matters in this high-throughput technique for ultratrace analysis of solids. *Analytical Chemistry*, 75(15), 341A–347A.
18. Jackson, S. E. (2008). Calibration strategies for elemental analysis by LA-ICP-MS. (In) P. J. Sylvester (Ed.), *Laser ablation ICP-MS in Earth sciences: Current practices and outstanding issues*. Mineralogical Association of Canada, *Short Course Series*, 40 (pp. 169–188). Vancouver: Mineralogical Association of Canada.
19. Janssens, K. (Ed., 2013). *Modern methods for analysing archaeological and historical glass*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
20. Jarošová, M., Walaszek, D., Wagner, B., Milde, D., Bulska, E. (2016). Influence of temperature on laser ablation fractionation during ICP-MS analysis for 213 nm and 266 nm laser wavelength micro-sampling. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31, 2089–2093.
21. Jochum, K., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D., Stracke, A., Birbaum, K., Frick, D., Günther, D., Enzweiler, J. (2011). Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO guidelines. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(1), 397–429.
22. Liu, Y., Hu, Z., Gao, S., Günther, D., Xu, J., Gao, C., Chen, H. (2008). In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chemical Geology*, 257, 34–43.
23. Mason, P., Mank, A. (2001). Depth-resolved analysis in multi-layered glass and metal materials using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 1381–1388.
24. Miller, J. N., Miller, J. C. (2010). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. Harlow: Pearson Education Ltd.
25. Newton, A. W. N., Kitto, L., Buckleton, J. S. (2005). A study of the performance and utility of annealing in forensic glass analysis. *Forensic Science International*, 155, 119–125.
26. Orellana, F. A., Gálvez, C. G., Roldán, M. T., García-Ruiz, C. (2013). Applications of laser-ablation-inductively-coupled plasma-mass spectrometry in chemical analysis of forensic evidence. *Trends in Analytical Chemistry*, 42, 1–34.
27. Panighello, S., van Elteren, J. T., Orsega, E. F., Moretto, L. M. (2015). Laser ablation-ICP-MS depth profiling to study ancient glass surface degradation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407, 3377–3391.

28. Perkins, W. T., Pearce, N. G. (1995). Mineral micro-analysis by laserprobe inductively coupled plasma mass spectrometry. (In) P. J. Potts, J. F. W. Bowles, S. J. B. Reed, M. R. Cave (Eds.), *Microprobe techniques in the Earth sciences* (pp. 291–325). London: Chapman & Hall.
29. Purowski, T., Dzierżanowski, P., Bulska, E., Wagner, B., Nowak, A. (2012). A study of glass beads from the Hallstatt C–D from southwestern Poland: implications for glass technology and provenance. *Archaeometry*, *54*(1), 144–166.
30. Smith, K., Trejos, T., Watling, R. J., Almirall, J. (2006). A guide for the quantitative elemental analysis of glass using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Atomic Spectroscopy*, *27*(3), 69–75.
31. Syta, O., Wagner, B., Bulska, E. (2014). Ablacja laserowa – zalety i ograniczenia mikropróbkowania ciał stałych w metodzie ICP MS. *Analityka*, *1*, 13–19.
32. Trejos, T., Almirall, J. R. (2005). Sampling strategies for the analysis of glass fragments by LA-ICP-MS. Part I: Micro-homogeneity study of glass and its application to the interpretation of forensic evidence. *Talanta*, *67*, 388–395.
33. Trejos, T., Koons, R., Weis, P., Becker, S., Berman, T., Dalpe, C., Duecking, M., Buscaglia, J., Eckert-Lumsdon, T., Ernst, T., Hanlon, C., Heydon, A., Mooney, K., Nelson, R., Olsson, K., Schenk, E., Palenik, C., Pollock E. C., Rudell, D., Ryland, S., Anamary, T., Valadez, M., van Es, A., Zdanowicz, V., Almirall, J. (2013). Forensic analysis of glass by  $\mu$ -XRF, SN-ICP-MS, LA-ICP-MS and LA-ICP-OES: evaluation of the performance of different criteria for comparing elemental composition. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *28*, 1270–1282.
34. van der Snickt, G., Legrand, S., Caen, J., Vanmeert, F., Alfeld, M., Janssens, K. (2016). Chemical imaging of stained-glass windows by means of macro X-ray fluorescence (MA-XRF) scanning. *Microchemical Journal*, *124*, 615–622.
35. van Elteren, J. T., Izmer, A., Šala, M., Orsega, E., Šelih, V., Panighello, S., Vanhaecke, F. (2013). 3D laser ablation-ICP-mass spectrometry mapping for the study of surface layer phenomena – a case study for weathered glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *28*, 994–1004.
36. van Elteren, J. T., Vanhaecke, F. (2016). Angular resolution dependency in 2D LA-ICP-MS mapping – the case for low-dispersion laser ablation cells. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *31*, 1998–2004.
37. Wagner, B., Nowak, A., Bulska, E., Hametner, K., Günther, D. (2012). Critical assessment of the elemental composition of Corning archeological reference glasses by LA-ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *402*, 1667–1677.
38. Wedepohl, K., Simon, K. (2010). The chemical composition of medieval wood ash glass from Central Europe. *Chemie der Erde*, *70*, 89–97.
39. Wilk, D., Kamińska, M., Walczak, M., Bulska, E. (2017). Archaeometric investigations of medieval stained glass panels from Grodziec in Poland. (In) P. Targowski, M. Walczak, P. Pouli (Eds.), *Lasers in Conservation or Artworks XI. Proceedings of the International Conference LACONA XI* (pp. 263–277). Toruń: The Nicolaus Copernicus University Press.
40. Zadora, G. (2015). Sposoby interpretacji danych pochodzących z badań fizykochemicznych. (In) J. Zięba-Palus (Ed.), *Mikroślady i ich znaczenie w postępowaniu przygotowawczym i sądowym* (pp. 209–234). Kraków: Institute of Forensic Research.
41. Zadora, G., Martyna, A., Ramos, D., Aitken, C. (2014). *Statistical analysis in forensic science. evidential value of multivariate physicochemical data*. Chichester: Wiley.
42. Zadora, G., Wilk, D. (2009). Evaluation of evidence value of refractive index measured before and after annealing of container and float glass fragments. *Problems of Forensic Sciences*, *53*, 365–385.

---

**Corresponding author**

Dr Dariusz Wilk  
Department of Criminalistics, Jagiellonian  
University  
ul. Olszewskiego 2  
PL 31-007 Kraków  
e mail: [dariusz.wilk@uj.edu.pl](mailto:dariusz.wilk@uj.edu.pl)

---

# ANALIZA SKŁADU PIERWIASTKOWEGO MIKROOKRUCHÓW SZKŁA METODĄ LA-ICP-MS.

## CZĘŚĆ 1. OPTIMALNE WARUNKI MIKROPRÓBKOWANIA SZKŁA OPAKOWANIOWEGO DLA CELÓW SĄDOWYCH

### 1. Wprowadzenie

Szkoło jest materiałem znanym od wieków (Davison, 2003; Janssens, 2013), początkowo stosowanym w celach dekoracyjnych w postaci koralików szklanych (Purrowski, Dzierżanowski, Bulska, Wagner, Nowak, 2012), witraży (Wedepohl, Simon, 2010; Wilk, Kamińska, Walczak, Bulska, 2017), biżuterii, a także użytkowych (np. w postaci szkła stołowego). Koraliki i biżuteria szklana były też stosowane jako środek płatniczy w handlu. Obecnie ze względu na swoje bardzo dobre właściwości mechaniczne, optyczne, akustyczne i cieplne, szkło jest wykorzystywane przede wszystkim jako materiał budowlany i użytkowy. Mimo dobrej wytrzymałości obiekty szklane (np. szyby, butelki) ulegają rozbiciu w przypadku działania dużych sił, w wyniku czego powstaje wiele fragmentów o różnych rozmiarach, które mogą przyczepić się do tekstyliów (Caddy, 2001; Curran, Hicks, Buckleton, 2000; Zadora, Martyna, Ramos, Aitken, 2014). Fragmenty szkła, które zazwyczaj są ujawniane na ubraniu podejrzanego, mają rozmiary od 0,1 mm do 1 mm (Caddy, 2001). Zgodność cech mikrookruchów szkła zabezpieczonych z ubrania podejrzanego z rozbitym obiektem szklanym znalezionym na miejscu zdarzenia sugeruje jego obecność w tym miejscu, przy czym podczas interpretacji konieczne jest uwzględnienie możliwości przeniesienia wtórnego i kontaminacji środowiskowej mikrookruchów szkła.

Do przeprowadzenia dyskryminacji i klasyfikacji mikrookruchów szkła wykorzystuje się przede wszystkim współczynnik załamania światła (w tym zmierzony przed i po przeprowadzeniu procesu odprężania; ASTM E1967-11a; Benett, Kim, Curran, Coulson, Newton, 2003; Newton, Kitto, Buckleton, 2005; Zadora, Wilk, 2009) oraz skład pierwiastkowy (ASTM E2926-13; Caddy, 2001, Curran i in., 2000; Trejos i in., 2013; Zadora i in., 2014). **Mikroskopia skaningowa z mikroanalizą rentgenowską** (SEM-EDX) jest rutynowo stosowaną metodą analizy składu pierwiastkowego okruchów szkła (De Roy, 2009). Istotną zaletą tej metody jest nieniszczący przebieg badań i względnie duża szybkość pomiarów. Metoda SEM-EDX umożliwia również obserwację morfologii obiektów, co jest istotne w badaniach warstwowych obiektów szklanych (Wilk i in., 2017). Warto jednak zaznaczyć, że dla większości pierwiastków granica oznaczalności wynosi około 0,1% wag., co oznacza, że możliwe jest wyznaczenie zawartości jedynie składni-

ków głównych (występujących w ilości powyżej 1%) i niektórych dodatkowych (ubocznych, które określa się jako występujące w ilości poniżej 1% i powyżej 0,01%). Poza tym, biorąc pod uwagę to, że promieniowanie charakterystyczne jest emitowane z badanego materiału z głębokości około 0,5 do 1  $\mu\text{m}$ , metoda SEM-EDX pozwala na pozyskanie informacji o średniej zawartości danego pierwiastka w próbce. Tym samym nie jest możliwe wyznaczenie składu pierwiastkowego cienkich warstw powierzchniowych.

Metodą pozwalającą na bezpośrednią analizę składników występujących w ilościach śladowych (poniżej 0,01 % wag.) jest **spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej po ablacji laserowej** (LA-ICP-MS). Metoda ta umożliwia analizę próbek stałych z wysoką czułością i charakteryzuje się niskimi wartościami granicy wykrywalności i oznaczalności (rzędu ng/g). Przy zastosowaniu odpowiedniej procedury analitycznej (np. analizy punktowej) w wyniku oddziaływania lasera z powierzchnią obiektu pobierana jest niewielka ilość materiału, dlatego też metoda LA-ICP-MS jest zaliczana do metod mikroniszczących. Średnica wiązki lasera w zakresie od 25  $\mu\text{m}$  do 200  $\mu\text{m}$  pozwala na prowadzenie badań mikrośladów kryminalistycznych, a w szczególności okruchów szkła, lakierów samochodowych i dokumentów (Orellana, Gálvez, Roldán, García-Ruiz, 2013). W praktyce granica wykrywalności zależy od średnicy obszaru, na którym skupiona jest wiązka lasera, przy czym im większa średnica, tym niższa jest wartość granicy wykrywalności. Ważnymi parametrami są również częstotliwość impulsów lasera (zazwyczaj od 4 Hz do 20 Hz) i energia wiązki lasera. Przy niższych wartościach częstotliwości i energii wiązki lasera możliwe jest badanie cienkich warstw obiektów stałych (Günther, Jackson, Longrich, 1999).

Pomiary można prowadzić zarówno w trybie liniowym (wiązka lasera przesuwana stopniowo wzdłuż określonej linii na powierzchni próbki), jak i punktowym (wiązka lasera skierowana jest na jeden punkt). Ablacja liniowa pozwala na analizę składu pierwiastkowego cienkich warstw powierzchniowych i przypowierzchniowych (o grubości około 0,1–1  $\mu\text{m}$ ) oraz badania rozmieszczenia pierwiastków na powierzchni próbki (tzw. mapowanie; van Elteren i in., 2013; van Elteren, Vanhaecke, 2016). Natomiast ablacja punktowa umożliwia wyznaczenie zmian w składzie pierwiastkowym próbki od powierzchni do wnętrza (w głąb materiału) poprzez

sukcesywne pobieranie próbek w jednym punkcie (tzw. profilowanie głębokości; Mason, Mank, 2001). W ten sposób dostępna jest informacja o warstwach szkła znajdujących się na głębokości do około 100  $\mu\text{m}$ , licząc od powierzchni. W zależności od zastosowanych parametrów pracy lasera zdolność rozdzielcza metody w badaniach szkła wynosi od około 100 nm do 1,1  $\mu\text{m}$  (Pani ghello, van Elteren, Orsega, Moretto, 2015).

**Optymalizacja warunków pracy układu do ablacji laserowej** jest kluczowa dla zapewnienia precyzyjnych i dokładnych pomiarów oraz powinna uwzględniać nie tylko rodzaj badanego materiału, ale i stopień jego jednorodności i wielkość próbki. W badaniach mikrookruszków szkła zalecana jest ablacja punktowa, przede wszystkim ze względu na większą odtwarzalność sygnału w porównaniu do ablacji liniowej. W trakcie ablacji liniowej do plazmy dostarczane są bowiem większe cząstki stale pobierane z powierzchni materiału, które wprawdzie zapewniają większą intensywność sygnału, ale mogą powodować efekty matrycowe, obniżając tym samym precyzję wskutek nierównomiernej jonizacji i efektów frakcjonowania (González, Fernández, Mao, Russo, 2004; Smith, Trejos, Watling, Almirall, 2006). Dla obiektów szklanych optymalna średnica obszaru, na którym skupiane jest promieniowanie laserowe, wynosi od 50  $\mu\text{m}$  do 100  $\mu\text{m}$ , a częstotliwość impulsów lasera ok. 10 Hz. Dla każdej próbki szkła należy powtórzyć pomiary trzy- lub czterokrotnie (ASTM E2927-16; De Roy, 2009; Orellana i in., 2013; Smith i in., 2006). Ponadto wiązka promieniowania laserowego powinna być zogniskowana poniżej powierzchni analizowanego obiektu, co zmniejsza efekt frakcjonowania przy stosowaniu laserów o długości fali 213 i 266 nm (Syta, Wagner, Bulska, 2014).

Obiekty szklane są niejednorodne, mimo że są zazwyczaj produkowane masowo w niemal w pełni zautomatyzowanych fabrykach. Poszczególne powierzchnie tafli szklanych wyprodukowanych techniką *float*, a więc poprzez wylanie płynnego szkła do wanny z płynną cyną, różnią się zawartością cyny i ewentualnie innych pierwiastków pochodzących z płynnej cyny, jak i współczynnikiem załamania światła. Niejednorodność opakowań szklanych wynika głównie ze stykania się niektórych części obiektu z formami wykonanymi z metalu w procesie wydmuchiwania oraz stosowaniem substancji uszlachetniających szkło. Ponadto procesy korozji przebiegające w obecności wilgoci lub wody prowadzą do lokalnych zmian w składzie pierwiastkowym szkła (Grochal, 2008; van Elteren i in., 2013). Dlatego też, w celu uzyskania reprezentatywnych wyników pomiarów, konieczne jest odpowiednie pobieranie próbek. Wskazane jest prowadzenie pomiarów dla co najmniej 5 losowo pobranych okruszków z różnych części tafli szklanej. Pomiary opakowań szklanych powinny być prowadzone dla okruszków pobranych z górnej, środkowej i dolnej części obiektu. Ponadto w analizach metodą LA-ICP-MS

wskazane jest unikanie pobierania próbek z powierzchni *float*, a więc powierzchni tafli szklanej stykającej się z płynną cyną w trakcie produkcji szkła techniką *float* (Trejos, Almirall, 2005).

**Zjawisko frakcjonowania** cząstek o różnej wielkości istotnie utrudnia pomiary ilościowe metodą LA-ICP-MS. Frakcjonowanie cząstek to suma niestechiometrycznych efektów występujących podczas pobierania próbki laserem, transportu aerozolu z gazem nośnym oraz atomizacji i jonizacji cząstek w plazmie indukcyjnie sprzężonej (Syta i in., 2014). Na skutek tego efektu skład próbki pobranej w wyniku ablacji laserowej, a następnie poddanej atomizacji i jonizacji w plazmie, różni się od oryginalnego składu analizowanego materiału. Efekt frakcjonowania zależy od parametrów charakteryzujących laser (tj. długości fali lasera, czasu trwania impulsu, gęstości mocy wiązki, profilu i średnicy wiązki promieniowania laserowego) oraz właściwości fizykochemicznych materiału i pierwiastków wchodzących w skład próbki (tj. potencjału jonizacji, temperatur topnienia i wrzenia, temperatury krzepnięcia; Fryer, Jackson, Longrich, 1995). Frakcjonowanie związane z procesem ablacji i transportem aerozolu do plazmy można oszacować za pomocą tzw. indeksu frakcjonowania (FI, Fryer i in., 1995). Wyraża się go jako stosunek średniej intensywności sygnału dla danego pierwiastka ( $I_E$ ) do średniej intensywności sygnału dla pierwiastka wybranego jako wzorzec wewnętrzny ( $I_{STD}$ ), odpowiednio w pierwszej ( $t_1$ ) i drugiej ( $t_2$ ) połowie czasu ablacji:

$$FI = \frac{(I_E/I_{STD})_{t1}}{(I_E/I_{STD})_{t2}}$$

Im bliższa jedności wartość FI, tym efekt frakcjonowania jest mniejszy. Wartość FI powyżej 1,5 świadczy o występowaniu istotnych efektów frakcjonowania (Syta i in., 2014). Zachowanie pierwiastków podczas jonizacji i atomizacji w plazmie można określić, stosując wskaźnik U/Th, tj. iloraz średnich wartości intensywności zarejestrowanych dla izotopów  $^{238}\text{U}$  i  $^{232}\text{Th}$ . Biorąc pod uwagę to, że ich wartości potencjału jonizacji są podobne, w przypadku braku efektu frakcjonowania wskaźnik U/Th powinien być zbliżony do rzeczywistego stosunku zawartości tych izotopów w badanej próbce.

Na podstawie wartości FI pierwiastki można podzielić na grupy o zbliżonym zachowaniu podczas ablacji laserowej. Podział ten jest zgodny z klasyfikacją geochemiczną Goldschmidta na pierwiastki syderofilne, chalkofilne, litofilne, atmosficzne i biofilne (Jackson, 2008; Syta i in., 2014). Warto przy tym podkreślić, że kluczowe znaczenie dla dokładności analiz ma stopień zgodności FI analitu z pierwiastkiem stosowanym jako wzorzec wewnętrzny (Fryer i in., 1995; Jackson, 2008). Większość podstawowych składników typowego szkła współczesnego należy do grupy pierwiastków litofilnych. Z tego

względem optymalnymi wzorcami wewnętrznymi w analizach szkła mogą być krzem, wapń, potas lub sód. W badaniu składu pierwiastkowego szkła w kryminalistyce zaleca się stosowanie izotopu krzemu ( $^{29}\text{Si}$ ) jako wzorcowy wewnętrzny (ASTM E2927-16; Smith i in., 2006).

Efekt frakcjonowania jest większy, gdy ablacja jest prowadzona **laserem o większej długości fali**. Wyjaśnia się to mniejszą ilością energii dostarczaną do powierzchni próbki oraz jej absorpcją w większej objętości badanego obiektu. Prowadzi to do odrywania z powierzchni próbki cząstek o większych rozmiarach (o średnicy powyżej 1  $\mu\text{m}$ ), które mniej wydajnie transportowane są do plazmy, gdzie następnie ulegają niecałkowitej atomizacji i jonizacji (Guillong, Günther, 2002; Hattendorf, Latkoczy, Günther, 2003). Na podstawie czterech materiałów odniesienia szkła zabytkowego firmy Corning wykazano, że pomiary wykonane po ablacji laserem o długości fali 266 nm są mniej dokładne w stosunku do pomiarów wykonanych po ablacji laserem o długości fali 193 nm (Wagner, Nowak, Bulska, Hametner, Günther, 2012). W przypadku stosowania lasera o długości fali 266 nm frakcjonowanie jest wynikiem efektów termicznych zachodzących w procesie ablacji. Efekty te są znacznie mniejsze przy ablacji laserem o długości fali 213 nm. Efekt frakcjonowania przy ablacji szkła i metali można zmniejszyć przez obniżenie temperatury próbki w trakcie pomiaru do około  $-77^\circ\text{C}$  (Jarošová, Walaszek, Wagner, Milde, Bulska, 2016).

Efekt frakcjonowania jest znacznie mniejszy przy stosowaniu laserów o krótszych czasach trwania pulsu (femtosekundowych), co jest związane z mniejszymi średnicami wybijanych cząstek z powierzchni próbki (Garcia, Lindner, von Bohlen, Vadla, Niemax, 2008). Badania wykazują również, że efekt frakcjonowania jest mniejszy dla materiałów barwnych, w szczególności podczas ablacji laserem o długości fali 266 nm (Guillong, Günther, 2002; Hattendorf i in., 2003). Promieniowanie laserowe trudniej bowiem oddziałuje z materiałami bezbarwnymi i duża część energii dociera do głębszych warstw próbki, co objawia się wybijaniem cząstek o większej średnicy z materiału w trakcie ablacji. W przypadku większych cząstek efektywność jonizacji dla poszczególnych pierwiastków zależy w większym stopniu od ich temperatury krzepnięcia (Gaboardi, Humayun, 2009).

Możliwe jest wprawdzie prowadzenie pomiarów jakościowych przy wykorzystaniu **materiałów odniesienia** o niedopasowanej matrycy względem badanego obiektu (Jackson, 2008), niemniej jednak efekty matrycowe są istotne dla ablacji prowadzonej z użyciem laserów nanosekundowych i o większych długościach fali promieniowania laserowego, ponieważ rozmiary generowanych cząstek w trakcie ablacji prowadzonej z ich użyciem są duże oraz istotnie zależne od właściwości matrycy (Hattendorf i in., 2003). W szczególności dotyczy to analiz materiałów bezbarwnych (Gaboardi, Hu-

mayun, 2009). Tym samym efekt frakcjonowania będzie różny dla materiałów odniesienia i próbki ze względu na niedopasowanie matrycy, co obniży dokładność analiz. Materiał odniesienia NIST 610 (*National Institute of Standards and Technology, USA*) jest najczęściej stosowany w pomiarach różnych materiałów. W badaniach okruchów szkła opakowaniowego zalecane jako materiał odniesienia jest szkło NIST 612, natomiast dla szkła *float* – szkło wyprodukowane przez Federalną Policję Kryminalną RFN (*Bundeskriminalamt*) FGS02 (De Roy, 2009; Smith i in., 2006).

Celem badań opisanych w niniejszym artykule było określenie optymalnych warunków pomiarowych i sposobu wyznaczenia składu pierwiastkowego metodą LA-ICP-MS mikrookruchów szkła, ze szczególnym uwzględnieniem szkła opakowaniowego o barwie brązowej i zielonej. Biorąc pod uwagę to, że w szkłe opakowaniowym występują niejednorodne warstwy powstałe w wyniku procesów uszlachetniania oraz będące efektem zmian korozyjnych, ustalono, czy możliwe jest oznaczenie metodą LA-ICP-MS składu pierwiastkowego reprezentatywnego dla całej próbki (tzw. analizę składu chemicznego w objętości próbki, z ang. *bulk analysis*) bez konieczności odpowiedniego przygotowania próbki (np. przez polerowanie powierzchni, rozbijanie okruszka w celu uzyskania nowych powierzchni). Sprawdzone przy tym możliwość stosowania w analizach szkła opakowaniowego materiałów odniesienia, dla których określona została zawartość wielu pierwiastków śladowych. Ponadto zweryfikowano wpływ długości fali promieniowania emitowanego przez laser na uzyskiwane wyniki analiz.

## 2. Materiały i metody pomiarowe

Badania prowadzono dla próbek szkła opakowaniowego, pobranych losowo z różnych miejsc z kilku słoików oraz butelek bezbarwnych, brązowych oraz zielonych. Wybrane okruszki szkła opakowaniowego dodatkowo umieszczone były w 100% wilgotności względnej przez 1 rok w celu określenia wpływu zmian korozyjnych w szkłe na uzyskiwane wyniki pomiarów. Jako materiały odniesienia zastosowano szkło NIST 610 i NIST 612 (Jochum i in., 2011).

Skład pierwiastkowy próbek szkła oznaczono za pomocą spektrometru mas *NexION 300D* (*Perkin Elmer SCIEX, Canada*) sprzężonego z systemami do ablacji laserowej: LSX-213 (*Teledyne Cetac Technologies, USA*) z laserem o długości fali wynoszącej 213 nm oraz LSX-200 (*Teledyne Cetac Technologies, USA*) z laserem o długości fali 266 nm. Jako gaz nośny zastosowano argon. Szczegółowe parametry pomiarowe zestawiono w tabeli 1. Próbkę pobierano przy użyciu różnych parametrów pracy systemów do ablacji. Ablację punktową i liniową pro-

wadzone dla obszarów skupienia wiązki lasera o średnicy 50  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  i 200  $\mu\text{m}$  oraz częstotliwości impulsów lasera równej 10 Hz lub 20 Hz. Pomiary dla każdej próbki prowadzono dla co najmniej trzech losowo wybranych obszarów. W analizie ilościowej wykorzystano wartość średnią intensywności sygnału dla poszczególnych izotopów zarejestrowaną dla próbki, od której odjęto wartość średnią intensywności sygnału rejestrowanego dla tła (tj. gazu nośnego). Skład pierwiastkowy przeliczono na zawartości odpowiednich tlenków i znormalizowano do 100% (Liu i in., 2008).

Zawartość składników głównych okruszków szkła wyznaczono również skaningowym mikroskopem elektronowym JSM-5800 (Jeol, Japonia) wyposażonym w mikroanalizator rentgenowski EDX Link ISIS 300 (Oxford Instruments Ltd., Wielka Brytania) przy użyciu napięcia przyspieszającego 20 kV, dla powiększeń od 1000 do 1500 razy oraz czasu zliczeń 50 sek. Obliczenia składu pierwiastkowego znormalizowanego do 100% wag. przeprowadzono za pomocą oprogramowania SEMQuant z wykorzystaniem kobaltu jako pierwiastka odniesienia.

Morfologię i stan powierzchni próbek po badaniach metodą LA-ICP-MS zbadano mikroskopem optycznym SMZ 18 (Nikon, Japonia).

### 3. Wyniki i dyskusja

#### 3.1. Optymalizacja parametrów pracy systemu do ablacji laserowej

Ablacja laserowa może być prowadzona przy różnych parametrach pracy układu pomiarowego. W pomiarach składu pierwiastkowego mikrookruszków szkła, a więc obiektów o niewielkich rozmiarach (max. 1 mm), zasadniczo stosuje się ablację punktową z uwagi na możliwość wykonania pomiarów dla kilku obszarów badanej próbki, mniejsze efekty frakcjonowania oraz wyższą precyzję i dokładność (González, Fernández, Mao, Russo, 2004; Smith i in., 2006). Ablacja liniowa pozwala na uzyskanie informacji o składzie warstw przypowierzchniowych, ale prowadzenie pomiarów możliwe jest jedynie dla większych okruszków szkła. Na rysunku 1 przedstawiono zdjęcie z mikroskopu SEM, na którym widoczne jest mikrozniszczenie na powierzchni szkła opakowaniowego powstałe po przeprowadzonej ablacji punktowej i liniowej.

Badania okruszków szkła metodą LA-ICP-MS są prowadzone zazwyczaj z wykorzystaniem dużej energii lasera (ok. 5 mJ), co jest związane z koniecznością uzyskania dużej gęstości energii promieniowania laserowego potrzebnej do wybicia niewielkich cząstek ze szkła, które charakteryzuje się relatywnie dużą twardością, odporno-

ścią mechaniczną, a z drugiej strony w ograniczonym stopniu absorbuje promieniowanie laserowe.

Średnica obszaru, na którym skupiane jest promieniowanie laserowe w ablacji punktowej, jest dostosowywana do wielkości okruska i może wynosić od 25  $\mu\text{m}$  do 200  $\mu\text{m}$ , przy czym w badaniu szkła zaleca się, aby eksponowane obszary miały średnicę 50  $\mu\text{m}$  lub 100  $\mu\text{m}$ . Wartość granicy wykrywalności rośnie wraz ze zmniejszaniem średnicy obszaru, stąd też zbyt małe średnice uniemożliwiają oznaczenie zawartości pierwiastków śladowych. W analizach szkła zasadniczo zalecana jest częstotliwość uderzeń lasera wynosząca 10 Hz (ASTM E2927-16).

Badania przeprowadzone metodą LA-ICP-MS z laserem o długości fali wynoszącej 213 nm dla okruszków szkła opakowaniowego różniących się zabarwieniem wskazują, że średnica obszaru i częstotliwość impulsów lasera mają wpływ na wykrywalność i oznaczalność poszczególnych pierwiastków. Na rys. 2 zestawiono granice wykrywalności dla pomiarów materiału odniesienia NIST 610 prowadzonych przy użyciu różnych parametrów pracy lasera. Wartości granic wykrywalności (LOD) obliczono zgodnie ze wzorem (Perkins, Pearce, 1995):

$$LOD = 3 \times (2I_{B_x})^{1/2} \times \frac{C_{RM_x}}{I_{RM_x}},$$

gdzie:

$I_{B_x}$  – intensywność sygnału tła dla analitu x;

$C_{RM_x}$  – zawartość analitu x w materiale odniesienia;

$I_{RM_x}$  – intensywność sygnału dla analitu x.

Wyniki wskazują, że pomiary prowadzone z większą wartością częstotliwości impulsów lasera (20 Hz) charakteryzują się większą wykrywalnością (rys. 2), a co za tym idzie – i oznaczalnością. Świadczy o tym również zestawienie liczby pierwiastków (tabela 2), które można było oznaczyć w trakcie pomiarów prowadzonych przy użyciu wiązki lasera skupianej na obszarach o średnicy 50, 100 i 200  $\mu\text{m}$  i częstotliwości impulsów lasera wynoszącej 10 i 20 Hz. Na przykład przy zastosowaniu częstotliwości impulsów lasera wynoszącej 10 Hz możliwe było oznaczenie 17, 20 i 25 spośród 30 monitorowanych pierwiastków w zależności od zastosowanej średnicy obszaru, na którym skupiano promieniowanie laserowe (tabela 1 i 2).

Warto podkreślić, że możliwość oznaczania żelaza, potasu i chromu, a więc pierwiastków często stosowanych w klasyfikacji i dyskryminacji okruszków szkła, jest determinowana parametrami pracy systemu do ablacji laserowej. W typowym szkle opakowaniowym w przypadku mikropróbkowania laserem z obszarów o niewielkich średnicach (np. 50  $\mu\text{m}$ ) lub z niską częstotliwością (10 Hz) granica wykrywalności w niektórych próbkach przekracza zawartości ww. analitów. Jest to związane z tym, że rejestrowane izotopy tych analitów (np.  $^{53}\text{Cr}$ ,

$^{57}\text{Fe}$ ) charakteryzują się niewielką naturalną procentową zawartością w przyrodzie. Innym efektem są interferencje spektralne, które zwiększają sygnał tła (np.  $^{39}\text{K}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ), co obniża wykrywalność i oznaczalność metody. W celu oznaczenia ww. pierwiastków w szkłe o ich niewielkiej zawartości konieczne jest zastosowanie większej częstotliwości impulsów lasera (20 Hz) lub średnica obszaru, na którym skupiane jest promieniowanie laserowe, powinna wynosić co najmniej 100  $\mu\text{m}$ .

Dane przedstawione na rysunku 2 i w tabeli 2 wskazują, że pomiary prowadzone z większą wartością częstotliwości impulsów lasera (20 Hz) pozwalają na oznaczenie większej liczby pierwiastków (dotyczy to również pomiarów prowadzonych dla najmniejszych obszarów, na których skupiono wiązkę lasera o średnicy 50  $\mu\text{m}$ ). Jest to szczególnie ważne dla obiektów o niewielkiej zawartości wielu pierwiastków śladowych, jak np. szkła opakowaniowego lub materiału odniesienia NIST 612. Z drugiej strony w wyniku działania lasera z większą częstotliwością pobierana jest większa ilość materiału, co jednocześnie powoduje, że na powierzchni powstają większe mikrozniszczenia. Za pomocą mikroskopu optycznego zaobserwowano, że powierzchnia, z której wybijane były cząstki w trakcie ablacji z częstotliwością 20 Hz, jest około 10% większa od tej powstałej w wyniku oddziaływania lasera z częstotliwością 10 Hz (rys. 3). Ponadto wokół obszaru, na którym skupione było promieniowanie wiązki lasera z częstotliwością 20 Hz, widoczny jest nalot zajmujący około dwukrotnie większą powierzchnię (o średnicy około 600  $\mu\text{m}$ , rys. 4a) w porównaniu do ablacji prowadzonej z częstotliwością 10 Hz (o średnicy około 400  $\mu\text{m}$ , rys. 4b). Efekt ten jest związany z dużą intensywnością generowania cząstek w trakcie ablacji prowadzonej z częstotliwością 20 Hz.

Mimo wyżej opisanych efektów stosowanie wyższej wartości częstotliwości impulsów lasera nie prowadzi do zwiększenia efektu frakcjonowania, o czym świadczą wartości wskaźnika U/Th dla szkieł NIST 610 i 612 (tabela 2) oraz indeksu frakcjonowania (rys. 5). Niewielkie odstępstwa indeksu frakcjonowania od wartości 1 obserwuje się dla kilku pierwiastków, m.in. miedzi, cynku, cyny i antymonu. Można to wyjaśnić niejednorodnością szkła opakowaniowego, tj. obecnością warstw powierzchniowych związanych z technologią produkcji szkła opakowaniowego (dotyczy to miedzi i cyny), a co za tym idzie – różnicami w intensywności sygnału na początku i w drugiej części ablacji powodującymi zwiększenie indeksu frakcjonowania. Ponadto efekt ten może być związany z mniejszą zgodnością we właściwościach chemicznych z wzorcem wewnętrznym (krzemem; Jackson, 2008).

Wyniki pomiarów uzyskanych dla próbek szkła opakowaniowego po ablacji laserowej z częstotliwością wynoszącą 20 Hz zasadniczo nie różnią się od tych uzyskanych po ablacji laserem z częstotliwością wynoszą-

cą 10 Hz, co można zaobserwować dla wybranej losowo próbki zielonej i bezbarwnej na rysunku 6 i 7. Nie ma przy tym większego znaczenia średnica obszaru, na którym skupiane jest promieniowanie wiązki lasera. Dodatkowo warto podkreślić, że w badaniach porównawczych okruszków szkła dokładność nie jest tak ważna, jak precyzja pomiarów. Powtarzalność oznaczeń poszczególnych analitów przedstawiono na rysunku 8 dla losowo wybranej próbki bezbarwnej w postaci względnego odchylenia standardowego. Dla większości analitów względne odchylenie standardowe nie przekracza około 8%, przy czym powtarzalność oznaczeń żelaza, chromu, miedzi, cynku i lantanu jest zauważalnie wyższa. Wyniki wskazują, że precyzja jest również związana z parametrami pracy systemu do ablacji laserowej. Najwyższą precyzją charakteryzują się oznaczenia prowadzone przy użyciu wyższej wartości częstotliwości impulsów lasera (20 Hz),

### 3.2. Materiał odniesienia w analizach szkła opakowaniowego

W badaniach obiektów stałych stosowane są często certyfikowane materiały odniesienia w postaci szkła, między innymi ze względu na ich stabilność i łatwość przechowywania oraz przygotowania do pomiarów. W tabeli 3 zestawiono informacje na temat najpopularniejszych materiałów odniesienia, które są stosowane w badaniach obiektów szklanych metodą LA-ICP-MS oraz informacje na temat typowego składu pierwiastkowego szkła opakowaniowego różniącego się barwą. W zestawieniu pominięto materiały odniesienia dostosowane do analiz szkła specjalnego, np. ołowiowego lub zabytkowego.

Biorąc pod uwagę zawartość składników głównych, materiały odniesienia produkowane przez Society of Glass Technology (SGT) są najlepiej dopasowane do poszczególnych grup szkła opakowaniowego. Jednakże ich poważną wadą jest brak danych na temat składników śladowych, których zawartość jest wyznaczana metodą LA-ICP-MS w analizach szkła dla potrzeb sądowych (ASTM E2927-16). Jest to związane z tym, że materiały te zostały przygotowane na potrzeby metody  $\mu\text{-XRF}$ . Najlepiej scharakteryzowanymi materiałami odniesienia są szkła syntetyczne z serii NIST 610–616, dla których oznaczono około 70 pierwiastków (Jochum i in., 2011). W analizach szkła opakowaniowego szczególnie przydatne mogą być szkła NIST 610 i NIST 612. Wprawdzie zawartość większości składników głównych NIST 610 i 612 jest zgodna ze składem szkła opakowaniowego, można jednak zauważyć niedopasowanie zawartości  $\text{MgO}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ . Podobnie skład chemiczny BKA FGS02 jest stosunkowo dobrze dopasowany do typowego składu szkła opakowaniowego, z wyjątkiem zawartości  $\text{MgO}$  i  $\text{CaO}$ . Niemniej jednak należy dodać, że dane dla szkła

BKA FGS02 obejmują jedynie 17 pierwiastków (ASTM E2927-16). Ograniczony jest też dostęp do tego materiału odniesienia dla jednostek, które nie brały udziału w jego opracowaniu.

Analizując skład oraz dostępność wymienionych materiałów odniesienia, do dalszych badań wybrano materiały odniesienia NIST 610 i NIST 612. Analizy losowo wybranych obiektów szkła opakowaniowego (butelki zielonej i bezbarwnej) prowadzonych przy użyciu ww. materiałów dają podobne rezultaty. W szczególności dotyczy to zawartości składników śladowych (odpowiednio rys. 6 i 7 dla analiz prowadzonych z NIST 610, rys. 9 i 10 dla analiz prowadzonych z NIST 612). Wyznaczone zawartości składników głównych metodą LA-ICP-MS są również zgodne z wynikami analiz metodą SEM-EDX. Świadczy to o tym, że materiały NIST 610 i NIST 612 są odpowiednio do analiz szkła opakowaniowego. Wartości wskaźnika U/Th (tabela 2) sugerują, że efekt frakcjonowania jest niewielki. Nieco większe wartości wskaźnika U/Th dla materiału NIST 612 można wytłumaczyć zwiększonym efektem frakcjonowania na skutek przezroczystości tego materiału. W materiałach transparentnych promieniowanie laserowe dociera bowiem do głębszych warstw próbki wskutek zmniejszonej absorpcji i w trakcie ablacji emitowane są większe cząstki o średnicy około 1  $\mu\text{m}$  (Guillong, Günther, 2002). Takie cząstki ulegają niecałkowitej atomizacji i jonizacji w ICP-MS, co objawia się efektem frakcjonowania (Gaboardi, Humayun, 2009; Guillong, Günther, 2002; Hattendorf i in., 2003).

Warto jednak zauważyć, że niewielka zawartość niektórych pierwiastków w materiale NIST 612 (tabela 3) uniemożliwia oznaczenie tych pierwiastków w próbkach (rys. 9 i 10). Dotyczy to pomiarów, w których wybrano niewielkie średnice obszarów skupienia promieniowania laserowego (50  $\mu\text{m}$ ) oraz mniejszą częstotliwość impulsów lasera (10 Hz). W takich warunkach pomiarowych intensywność sygnału dla analitu w materiale odniesienia NIST 612 nie przekroczy intensywności sygnału tła (co jest równoznaczne z granicą wykrywalności) i uniemożliwi obliczenie zawartości tego pierwiastka w próbce, bez względu na jego ilość w próbce. Jest to istotne ograniczenie kalibracji jednopunktowej z wykorzystaniem materiału odniesienia. Problem ten obejmuje również wspomniane już wcześniej składniki kluczowe w dyskryminacji okruszków szkła, tj.  $\text{K}_2\text{O}$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Z tego względu w przypadku analiz okruszków szkła o niewielkich rozmiarach, dla których nie można pobrać większej ilości próbki (tj. wybrać do pomiarów obszary o średnicy 100  $\mu\text{m}$  lub częstotliwość impulsów lasera wynoszącą 20 Hz), konieczne jest skorzystanie z materiału odniesienia NIST 610 lub oznaczenie tych składników inną metodą, np. SEM-EDX.

### 3.3. Mikropróbkowanie okruszków szkła a zmiany korozyjne w szkle

Procesy korozyjne zachodzące w środowisku wodnym lub wilgotnym powietrzu dotyczą nie tylko szkła archeologicznego (Janssens, 2013; van der Snickt, Legend, Caen, Vanmeert, Alfeld, Janssens, 2016; van Elteren i in., 2013; Wilk i in., 2017), ale i również szkła współczesnego. Szkło opakowaniowe jest także narażone na procesy korozyjne, ponieważ przynajmniej jedna powierzchnia ma zazwyczaj kontakt z materiałami wilgotnymi, które są przechowywane w opakowaniu. Zmiany w składzie chemicznym szkła opakowaniowego, związane z procesami korozji, zbadano poprzez przeprowadzenie kolejnych ablacji liniowych dla tego samego obszaru w próbce. Porównując wyniki oznaczeń poszczególnych składników pobieranych w trakcie kolejnych ablacji zaobserwowano, że szkło opakowaniowe uległo zmianom korozyjnym po 1 roku przechowywania w 100% wilgotności względnej. Stosunki zawartości składników dla pierwszej i drugiej ablacji (1LA/2LA) różnią się nie tylko od stosunków dla drugiej i trzeciej ablacji (2LA/3LA), ale również względem wyników uzyskanych dla szkła przechowywanego w otoczeniu bez dostępu do wilgoci (rys. 11). Różnice dotyczą przede wszystkim składników głównych:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  oraz  $\text{PbO}$ . Zawartość  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{K}_2\text{O}$  jest większa w powierzchniowej warstwie szkła opakowaniowego przechowywanego w suchych warunkach w stosunku do warstw wewnętrznych (podpowierzchniowych). Warstwa powierzchniowa szkła przechowywanego w wilgotnym powietrzu jest zubożona w te składniki.

Z punktu widzenia pomiarów prowadzonych dla celów sądowych zmiany korozyjne mogą mieć wpływ na interpretację wyników i prowadzić do błędów fałszywie negatywnego. Może to m.in. nastąpić, gdy okruszki szkła dowodowego z ubrania podejrzanego zostały pobrane znacznie później niż materiał porównawczy z miejsca zdarzenia lub materiał porównawczy został źle zabezpieczony (w szczelnym opakowaniu zawierającym wilgoć). W obu przypadkach zmiany korozyjne mogły nastąpić tylko w jednym z materiałów, co może utrudnić dyskryminację. Ponadto procesy korozyjne mogą zachodzić w różnym tempie dla poszczególnych miejsc w obiekcie szklanym (np. wewnątrz butelki lub słoika, na zewnętrznej powierzchni szyby okiennej), co prowadzi do zwiększenia niejednorodności szkła. Stąd w celu uzyskania wiarygodnych wyników mikropróbkowanie powinno być prowadzone w taki sposób, aby możliwe było oznaczenie składu pierwiastkowego reprezentatywnego dla całej próbki z pominięciem zmian korozyjnych w warstwach powierzchniowych.

W tabeli 4 zestawiono zawartości wybranych pierwiastków oznaczonych dla okruszka szklanego przechowywanego przez 1 rok w 100% wilgotności względnej



oraz okrucza przechowywanego w suchym, zamkniętym pojemniku. Oba okruczki zostały pobrane z jednego obszaru zielonej butelki. Dane przedstawiono w postaci logarytmu zawartości pierwiastka znormalizowanego do zawartości tlenu w próbce w celu przybliżenia rozkładu danych do rozkładu normalnego oraz ograniczenia zmienności stochastycznej aparatury w trakcie pomiaru (Zadora i in., 2014). Za pomocą oprogramowania R (www.r-project.org) przeprowadzono test  $T^2$  Hotellinga w celu zweryfikowania hipotezy, że wektory średnich oznaczeń wybranych analitów dla obu próbek są statystycznie równe. Celem testu było sprawdzenie, czy zastosowanie odpowiednich warunków pracy systemu ablacji laserowej umożliwi prowadzenie analiz porównawczych okruczków szkła bez względu na postępującą zmiany korozyjne związane z wilgocą w warstwach powierzchniowych. W badaniach skupiono się jedynie na sprawdzeniu, czy hipoteza zerowa ( $H_0$ :  $(\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_{K}, \mu_{Ca}, \mu_{Ti}, \mu_{Mn}, \mu_{Fe}, \mu_{Ba})_{szkło\ ze\ zmianami\ korozyjnymi} = (\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_{K}, \mu_{Ca}, \mu_{Ti}, \mu_{Mn}, \mu_{Fe}, \mu_{Ba})_{szkło\ bez\ zmian\ korozyjnych}$ ) jest odrzucana przy założonym poziomie wartości  $p$ . Ponieważ próbki zostały pobrane z jednego obiektu, wektory średnich oznaczeń wybranych analitów dla obu próbek powinny być statystycznie równe i można było przyjąć, że hipoteza zerowa jest prawdziwa. Jej odrzucenie na podstawie uzyskanych wyników badań fizykochemicznych w ramach testu istotności świadczy o popełnieniu błędu typu I (Miller, Miller, 2010). W podejściu dwuetapowym (klasycznym), opierającym się na testach istotności, w pierwszym etapie (w tzw. fazie porównywania dowodu) ocenia się podobieństwo wyznaczonych cech w porównywanych próbkach. W przypadku stwierdzenia takiego podobieństwa na założonym poziomie istotności przeprowadza się drugi etap analizy polegający na szacowaniu częstości występowania cech w populacji generalnej danego rodzaju próbek. Pominięcie drugiego etapu uniemożliwia oszacowanie wartości dowodowej śladu. Natomiast stwierdzenie braku podobieństwa cech próbek w pierwszym etapie kończy analizę i uznaje się, że pochodzą one z dwóch różnych źródeł (Aitken, 2006; Zadora i in., 2014; Zadora, 2015).

Niejednorodność szkła (zmienność wewnątrzobiekto-owa), w tym również związana ze zmianami korozyjnymi, jest kluczowa w analizie porównawczej i interpretacji danych. Przeprowadzone testy miały na celu sprawdzenie, czy wyniki analiz próbek szkła, w których zaszły zmiany korozyjne, przy użyciu określonej procedury mikropróbkowania w metodzie LA-ICP-MS doprowadzą do popełnienia błędu typu I. Stąd też nie weryfikowano wpływu częstości występowania cech w całej populacji próbek, co jest istotne w ramach szacowania wartości dowodowej wyników badań fizykochemicznych (Zadora i in., 2014).

Obliczona wartość prawdopodobieństwa (0,1417; tabela 4) przekracza założony poziom wartości  $p$  wy-

szący 0,05. Świadczy to tym, że wyniki analiz metodą LA-ICP-MS próbek pobranych z jednego obiektu nie prowadzą do błędu typu I ze względu na to, że w jednej z nich zaszły zmiany korozyjne w warstwach powierzchniowych. Zatem zastosowanie ablacji punktowej przy ustalonych parametrach pracy systemu do ablacji (obszar, na którym skupiano wiązkę promieniowania laserowego wynosił 100  $\mu\text{m}$ , a częstotliwość impulsów lasera wynosiła 20 Hz) umożliwi mikropróbkowanie wewnętrznych warstw szkła. Warto dodać, że w obliczeniach zawartości poszczególnych pierwiastków brano pod uwagę jedynie wartość średnią intensywności ok. 60 sygnałów zarejestrowanych pod koniec mikropróbkowania w danym punkcie pomiarowym. Przy takim podejściu można założyć, że rejestrowany sygnał jest związany z warstwami wewnętrznymi okrucza szkła.

#### 3.4. Mikropróbkowanie szkła opakowaniowego a warstwy zewnętrzne (powierzchniowe) związane z procesami produkcji

W taflach szklanych wyprodukowanych techniką *float* na jednej powierzchni obserwuje się cienką warstwę cyny i ewentualnie innych pierwiastków pochodzących z ciekłej cyny, na którą wylewane jest płynne szkło. Z kolei w szkłe opakowaniowym na niektórych powierzchniach mogą występować zwiększone zawartości pierwiastków związane z uszlachetnianiem i formami metalowymi, w których wydmuchiwano opakowania. Metoda SEM-EDX pozwala na obserwację zmienności składu pierwiastkowego w obiektach szklanych. Niemniej jednak wyższe wartości granic wykrywalności i oznaczalności w metodzie SEM-EDX ograniczają badania jedynie do składników głównych i dodatkowych (uzupełniających) w poszczególnych warstwach w szkłe.

Metoda LA-ICP-MS może być wykorzystana do charakteryzowania poszczególnych warstw w obiektach niejednorodnych również w zakresie składników śladowych. Stąd też według niektórych badaczy (Trejos, Almirall, 2005; Trejos i in., 2013) w analizach szkła metodą LA-ICP-MS dla celów sądowych konieczne jest unikanie analiz warstw zewnętrznych (powierzchniowych) i prowadzenie badań dla innych obszarów próbki względnie dla powierzchni uzyskanych w wyniku rozbitcia okrucza. Przypadkowe pomiary takich warstw metodą LA-ICP-MS mogą bowiem doprowadzić do błędu fałszywie negatywnego w analizie porównawczej.

Z tego względu zweryfikowano możliwość wykonania analiz składu chemicznego w objętości próbki metodą LA-ICP-MS bez konieczności unikania takich obszarów powierzchni szkła. Zawartości poszczególnych składników szkła opakowaniowego pobranych w trakcie kolejnych ablacji liniowych dla tego samego obszaru różnią się dla powierzchni zewnętrznych (powierzchniowych) względem wewnętrznych. W przypadku brązo-

wego szkła opakowaniowego największe różnice dotyczą  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$  i  $Fe_2O_3$  (rys. 12). Z kolei dla próbek bezbarwnego szkła opakowaniowego największe różnice zaobserwowano dla  $SnO_2$  i  $CuO$ . Dopiero w trakcie drugiej ablacji liniowej, w trakcie której impulsy promieniowania laserowego docierają do powierzchni z częstotliwością 20 Hz, pobierany jest materiał z wnętrza okrucha szkła. Świadczy to o tym, że metoda LA-ICP-MS charakteryzuje się wysoką czułością oraz dużą rozdzielczością, co pozwala na wyznaczanie składu pierwiastkowego kolejnych, cienkich warstw w szkłe.

Pomiary składu chemicznego w objętości próbki szkła opakowaniowego, a więc poniżej warstwy powierzchniowej, można przeprowadzić stosując ablację punktową. W tabeli 5 zestawiono znormalizowane zawartości wybranych pierwiastków oznaczonych dla okruchów bezbarwnego i brązowego szkła opakowaniowego. W teście T-kwadrat Hotellinga skład pierwiastkowy próbek pobranych z zewnętrznych (powierzchniowych) powłok poszczególnych stron opakowania (tj. z wnętrza i z zewnątrz opakowania szklanego) odnoszono do wnętrza szkła. Wartości  $p$  obliczone dla analiz prowadzonych z niższą częstotliwością impulsów (10 Hz) świadczą o tym, że przy założonym poziomie wartości  $p$  (0,05) należy odrzucić hipotezę zerową ( $H_0$ :  $(\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_K, \mu_{Ca}, \mu_{Fe}, \mu_{Cu}, \mu_{Zn}, \mu_{Zr}, \mu_{Sn})_{\text{warstwa powierzchniowa}} = (\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_K, \mu_{Ca}, \mu_{Fe}, \mu_{Cu}, \mu_{Zn}, \mu_{Zr}, \mu_{Sn})_{\text{wnętrze}}$ ), mimo że próbki zostały pobrane z jednego obiektu. Zatem wyniki oznaczeń prowadzą do błędów typu I. W podejściu dwuetapowym szacowania wartości dowodowej śladu (Aitken, 2006; Zadora i in., 2014) taki wynik porównywania dowodów prowadzi do uznania, że pochodzą one z dwóch różnych źródeł (obiektów). Można to wyjaśnić tym, że w trakcie ablacji z częstotliwością 10 Hz pobierany jest głównie materiał z cienkich warstw powierzchniowych szkła, a nie z wnętrza próbki. Różnice dotyczą nie tylko pierwiastków śladowych charakterystycznych dla warstw przypowierzchniowych (np.  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$ ), ale i pierwiastków głównych.

Natomiast w przypadku mikropróbkowania z wyższą częstotliwością impulsów promieniowania laserowego (tj. 20 Hz) wartości  $p$  przekraczają założony poziom  $p$  wynoszący 0,05, co oznacza, że wyniki analiz prowadzonych w ten sposób nie będą generowały błędów typu I związanego z mikropróbkowaniem. Nie ma przy tym znaczenia, którą stronę szkła mikropróbkowano. Należy zaznaczyć, że w obliczeniach zawartości poszczególnych pierwiastków brano pod uwagę jedynie wartość średnią intensywności ok. 60 sygnałów zarejestrowanych pod koniec mikropróbkowania w danym punkcie pomiarowym.

### 3.5. Długość fali lasera

Badania mające na celu zweryfikowanie wpływu długości fali promieniowania laserowego na wyniki analiz szkła opakowaniowego przeprowadzono, stosując lasery odpowiednio o długości fali 213 nm i 266 nm.

Wyniki pomiarów ilościowych dla okruchów szkła pobranych z brązowej i bezbarwnej butelki są generalnie zbliżone (rys. 13). Pewne różnice dotyczą jedynie  $Cr_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$  i  $SnO_2$  w bezbarwnym szkłe opakowaniowym. Różnice można wyjaśnić efektem frakcjonowania w trakcie ablacji szkła bezbarwnego laserem o długości fali 266 nm. Efekt ten jest znacznie mniejszy w pomiarach szkła barwnego oraz w pomiarach systemem do ablacji wyposażonym w laser o długości fali 213 nm (rys. 14). Długość fali promieniowania laserowego ma zatem wpływ na analizy szkła bezbarwnego, ponieważ występuje wyraźny efekt frakcjonowania (Guillong, Günther, 2002; Hattendorf i in., 2003).

Nie wpływa to jednak znacząco na wyniki analiz. Szczególnie dobrą zgodność wyników obserwuje się dla pierwiastków śladowych (rys. 13). Badania wskazują zatem, że analizy ilościowe szkła opakowaniowego można prowadzić zarówno systemem do ablacji z laserem o długości fali 213 nm, jak i 266 nm.

## 5. Wnioski

W celu przeprowadzenia pomiarów ilościowych składu pierwiastkowego okruchów szkła opakowaniowego metodą LA-ICP-MS, podobnie zresztą jak innych materiałów, konieczne jest zoptymalizowanie warunków pracy systemu do ablacji laserowej. Zastosowanie większej średnicy obszaru, na którym skupiane jest promieniowanie laserowe, umożliwi oznaczenie większej liczby granic wykrywalności i oznaczalności. W analizach okruchów szkła o niewielkich rozmiarach, dla których konieczne jest mikropróbkowanie z obszaru o małej średnicy (50  $\mu m$ ), wskazane jest stosowanie większej częstotliwości impulsów promieniowania laserowego (20 Hz). Umożliwi to bowiem oznaczenie większej liczby składników śladowych, jak i ważnych pierwiastków do dyskryminacji ( $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  oraz  $K_2O$ ). Co istotne, efekt frakcjonowania dla ablacji z dużą częstotliwością impulsów lasera docierających do powierzchni próbki jest niewielki.

W analizie ilościowej okruchów szkła opakowaniowego metodą LA-ICP-MS możliwe jest stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia NIST 610 i NIST 612. Jednakże nie jest wskazane korzystanie z materiału NIST 612 w analizach okruchów szkła o niewielkich rozmiarach, w których konieczne jest stosowanie niewielkich średnic obszarów skupienia (tj. 50  $\mu m$ ) i częstotli-

wości impulsów promieniowania laserowego (tj. 10 Hz). W pomiarach takich próbek należy skorzystać z materiału NIST 610 lub oznaczyć wybrane składniki (m.in.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{K}_2\text{O}$ ) inną metodą, np. SEM-EDX.

W badaniach szkła należy brać pod uwagę możliwość występowania warstw zewnętrznych (powierzchniowych), których skład chemiczny może różnić się od wnętrza szkła, m.in. ze względu na czynności i procesy zachodzące w trakcie produkcji szkła (np. uszlachetnianie opakowań, wylewanie szkła na płynną cynę) lub zmiany korozyjne powierzchni szkła. Ablacja punktowa z częstotliwością impulsów promieniowania laserowego wynoszącą 20 Hz pozwala pobrać reprezentatywne partie próbek szkła opakowaniowego bez konieczności przeprowadzania jakichkolwiek czynności ich przygotowania. Przy takich parametrach pracy lasera pobierane są najpierw cienkie warstwy zewnętrzne (powierzchniowe), po czym pobierane są warstwy wewnętrzne szkła, które są wykorzystywane w tzw. analizach składu chemicznego w objętości próbki (z ang. *bulk analysis*). Warstwy wewnętrzne szkła są również pobierane w trakcie drugiej ablacji liniowej z częstotliwością impulsów promieniowania laserowego wynoszącą 20 Hz.

W analizach szkła opakowaniowego wskazane jest korzystanie z systemu do ablacji wyposażonego w laser emitujący promieniowanie o mniejszej długości fali (np. 213 nm). Jest to związane z większą gęstością energii promieniowania laserowego i mniejszym efektem frakcjonowania. Niemniej jednak ablacja promieniowaniem laserowym o długości fali wynoszącym 266 nm również pozwala na prowadzenie analiz ilościowych szkła opakowaniowego, w szczególności szkła barwnego.

#### Podziękowania

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych w ramach finansowania stażu po uzyskaniu stopnia naukowego doktora na podstawie decyzji numer DEC-2013/08/S/ST4/00560.

