



ANALYSIS OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF GLASS FRAGMENTS BY LA-ICP-MS METHOD. PART II. SUBSURFACE LAYERS IN CONTAINER GLASS

Dariusz WILK^{1,2}, Ewa BULSKA¹

¹ *Faculty of Chemistry, Biological and Chemical Research Centre, University of Warsaw, Poland*

² *Department of Criminalistics, Faculty of Law and Administration, Jagiellonian University, Kraków, Poland*

Abstract

Laser ablation inductively coupled plasma with mass spectrometry (LA-ICP-MS) is versatile method for direct analysis of elemental composition of glass fragments. Good spatial and depth resolutions of the method allow for mapping and depth profiling of layers within the sample. Container glass is not homogenous material and subsurface layers can be enriched in elements introduced during manufacture (i.a. hot-end coatings) and leached due to corrosion processes in moisture conditions. The research was focused on within- and between-object variability of container glass, especially in relation to elemental composition of subsurface layers. Durability of subsurface layers in container glass was checked during exposition to different environment. The research shows that information about elemental composition of subsurface layers can be additional and useful feature in comparative analysis of glass fragments. Between-object variability of subsurface layers is connected with content of several oxides (SnO₂, ZrO₂, HfO₂, Fe₂O₃ and CuO). Whereas, within-object variability of glass objects is connected especially with differences in composition of external and internal subsurface layers in glass containers. Moisture, water, and acidic environment lead to changes in elemental composition of subsurface layers. Corrosion changes in glass can generate type I errors. It has been found that corrosion changes primarily affect the content of alkaline components. Nevertheless, it is possible to detect the characteristic components in subsurface layers using the LA-ICP-MS method even after prolonged exposure to corrosive agents. SnO₂ film in subsurface layers can be found in the majority of colorless container glasses, while it is a rare feature in green and brown bottles. The increased content of ZrO₂ in subsurface layers is a rare feature and it is more important feature during interpretation of physiochemical data.

Keywords

Glass fragments; Container glass, Laser ablation; Subsurface layers; Glass corrosion.

Received 4 August 2017; accepted 23 January 2018

1. Introduction

Laser ablation inductively coupled plasma coupled with mass spectrometry (LA-ICP-MS) allows for multielemental analysis of different solid samples. High sensitivity, precision and low limits of detection are desirable features of the method. Content of major (in amount > 1 wt.% in the sample), minor (additive components, in amount from 0.01 to 1 wt.% in

the sample) and trace elements can be determined by the method. Micro-sampling by laser ablation allows for direct measurements without any additional procedures of sample preparation. LA-ICP-MS measurements are micro-destructive, because only small part of the material is sampled during laser ablation (from about 0.4 µg to 2 µg). Small laser beam diameter ensures relatively good spatial resolution, which allows measurements of thin layers in the object, such as

subsurface layers with corrosion changes (Panighello, van Elteren, Orsega, Moretto, 2015; van Elteren et al., 2013). The aforementioned features of the method meet requirements of forensic science methods used for chemical analysis of evidences.

Currently, LA-ICP-MS is applied for analysis of glass fragments. The method is being also developed for analysis of paint layers, inks and paper in documents (Orellana, Gálvez, Roldán, García-Ruiz, 2013). Research carried out in last years provides rules and methodology of analysis of glass fragments by LA-ICP-MS for forensic purposes (ASTM E2927-16; Smith, Trejos, Watling, Almirall, 2006; Trejos, Almirall, 2005; Trejos, Montero, Almirall, 2003; van Es, Wiarda, Hordijk, Alberink, Vergeer, 2017; Wilk, Bulska, 2017). Thus, LA-ICP-MS can be applied for bulk analysis of glass fragments and providing data about distribution of elements on the surface or in subsurface layers of the object, which gives more advanced information about the glass object.

Glass panels applied in the architecture and automotive industry are mostly manufactured by float method, that is by pouring molten glass into a bath of molten tin. Tin side, that is glass surface in contact with molten tin, differs in content of elements and refractive index from air side, which was not contacted with molten tin. Therefore, tin side is enriched by tin or other elements from molten tin. Tin enrichment causes higher mechanical strength and lower porosity of tin side (Shelby, Vitko, 1980). Estimated thickness of subsurface layers enriched by tin in the tin side is about 30 μm (Townsend et al., 1998), but elemental composition of following layers is variable. Research of float glass panels showed their heterogeneity (Bennett, Kim, Curran, Coulson, Newton, 2003; Heydon, Dorn, Ruddell, Wolf, 2017) and local anomalies (Bange et al., 2001). The thickness of areas with highest content of tin at the tin side is usually up to several hundred of nm. Moreover, following phenomena are observed at tin side (Frischat, 2002):

- the so-called tin hump (bump), that is area with higher tin concentration in the micrometer region, which is existed in glasses with the high Fe_2O_3 contents (>0.5% wt.),
- bloom (greyish haze) of the glass very close to the surface (<100 nm), which is occurred in silicate-calcium glasses with the low Fe_2O_3 contents (<0.13 wt%).

Due to contamination occurred at manufacture processes higher tin content can be also observed at some small areas at air side (Bange et al., 2001).

Heterogeneous distribution of elements is also observed in container glasses. Presently, containers

are mostly formed by blowing and pressing methods. Drop of molten glass (gob) is introduced to moulds and the compressed air is blown through the glass, which results initial shape of the container. The second (final) blow of compressed air leads to final shape of the container, which is fixed after air cooling. Moulds for blowing process are made of alloy of the iron with the addition of molybdenum. Similarly as in the float glass, surface layers at external side of the container, which were contacted with the mould during production, differ with elemental composition and refractive index from internal side of the glass. It is worth mentioning that surface treatment of glass containers is very often applied to improve mechanical properties (especially for improving hardness and resistance to scratches) and to enhance the gloss. Hot-end coating is proceeded at 550–700°C just after forming the glass, but before annealing, and surface of the glass is covered by tin compounds (i.a. tin(IV) oxide or monobutyltin trichloride; Czarnacki, Wasylak, 2012). The substances form thin film (with thickness about 10–15 nm), which is sufficient for protecting the surface of glass container from scratches (Bhargava, Wang, Wood, Higginbotham, Gentle, 2000). Cold end coating is conducted at about 100°C after the annealing and glass surface is covered by oleic acid or water-based polyethylene dispersions (Synder, 1989).

Although glass is the material with high durability and resistance, subsurface layers are sensitive for humid, acid or alkaline environment. Changes in chemical composition of the glass during contact with water solutions are depend on pH. Acid corrosion, that is hydrolysis of silicates, and leaching of alkali ions from structure of the glass are occurred when $\text{pH} < 9$. Therefore, subsurface layers can be depleted in alkali (potassium, sodium and calcium) and layer of hydroxide can be created at surface of the glass and other components leached from internal layers. Silicic acid gel and corrosion crust made of crystals of alkali salts (carbonates and sulphates) can be produced at surface of the glass after longer exposition to acid conditions. Alkali corrosion is occurring at $\text{pH} > 9$ and is connected with reaction of hydroxides with silica network in the glass, which leads to breaking bridge bonds between silicium ions and creating non-bridging oxygens. This ions cause dissociation of next water molecules, which results an increase of pH of solution and accelerates corrosion. Degradation due to corrosion can be observed in historical glass (Panighello et al., 2015; van Elteren et al., 2013) and also in modern glass objects (Grochal, 2008; Pollak, 2009). Leaching of sodium from subsurface layers from about 40 nm thickness was observed after 7 days exposure of the

float glass to liquid water in room temperature (Bange et al., 2001).

Corrosion rate of the glass is more pronounced in humid air than in liquid water, especially when the glass surface is contaminated. Heterogeneous structure of the glass caused by inclusions and contaminations is main reason of fast corrosion of the glass in humid air. Crucial changes in chemical composition and presence of crust made of crystals of alkali salts are observed on the glass surface after 24 hours exposure at 95% relative humidity (Bange et al., 2002). Moreover, after several days of exposure in humid air (at 100% relative humidity) carbonates are observed at surface of the glass, which are created in alkali environment and presence of carbon dioxide in the air (Ziemath, 1998).

Rate and path of glass degradation are also depend on the side of glass object, which is exposed to corrosion factors. Tin side is more resistant to sodium leaching from the glass by water than air side (Pantano, 1986). Increased resistance of tin side in the glass with the low Fe_2O_3 contents was observed during exposition to humid air (98–100% rh). Composition and structure of the tin side were not changed after 4 week exposure, while spalls, cracks and damages were observed at air side (Shelby, Vitko, 1980). Nevertheless, presence of liquid water leads to tin leaching from tin side of the glass (Bange et al., 2001).

Due to aforementioned processes during production and corrosion phenomena, subsurface layers in float glass panels and glass containers can differ by elemental composition and refractive index from internal layers. Heterogeneity of glass objects should be taken into consideration during measurements (Trejos, Almirall, 2005; Trejos et al., 2003) and interpretation of results (Curran, Hicks, Buckleton, 2000; Trejos et al., 2013; Zadora, Neocleous, 2010; Zadora, Martyna, Ramos, Aitken, 2014). Disregarding of within-object variability can be a source of crucial errors during interpretation of results. This omission of part of information about objects during forensic comparison of glass fragments can lead especially to false negative result, that is decision that two sets of evidence (recovered sample from the suspect and control sample) are dissimilar, although this sets of samples are come from one glass object.

Heterogeneity of glass objects is crucial issue for LA-ICP-MS measurements, because analyses are carried out for small areas of the sample (spot diameter is usually up to 100 μm). Thus, proper sampling is fundamental to obtain representative results of the analysis. It is recommended to sampling at least five glass fragments from different part of window panel or

container (ASTM E2927-16; Trejos, Almirall, 2005). Moreover, avoiding subsurface layers at tin side of the glass object during analysis is recommended and it is suggested to carry out analyses for relatively fresh surfaces after breaking glass fragment (Trejos, Almirall, 2005; Trejos et al., 2013).

Despite the guidelines, it seems that data about presence and composition of subsurface layers can be additional feature, which can improve evidential value of physicochemical data obtained from LA-ICP-MS measurements. Thus, procedure of comparative analysis of glass fragments should take into consideration bulk analysis of the object and elemental analysis of subsurface layers. The approach can be carried out only when two compared sets of evidence was deemed similar due to results of bulk analysis and when subsurface layers were detected and characterized in control and recovered samples. It is not always possible, because glass fragments transferred on the suspect's clothes from broken object have usually a linear dimension below 0.5 mm (Zadora et al., 2014) and most of them have dimension about 0.1–0.2 mm (Brožek-Mucha, 2009). Moreover, information about elemental composition of subsurface layers can have positive impact on evidential value only when subsurface layers:

- differ with elemental composition from internal layers (then content of elements in different layers in the object can be considered as additional feature in comparative analysis);
- have similar composition in different parts of the object (that is layers are characterized by low variability in the object);
- are durable, that is elemental composition of the layer is not changed at least during storage in typical conditions;
- occur only in some objects in relevant population of the object or their chemical composition is rare in the population, which means that composition of layers is not typical in comparison to other glass objects.

The aim of research was to specify heterogeneity (within-object variability) of glass containers and estimate rarity of subsurface layers in relevant population of container glass objects. Durability of subsurface layers in container glass was checked during exposition to different environment (in liquid water, humid air and acid solutions).

2. Materials and methods

Research was carried out for samples collected from 40 containers (colourless jars and bottles, brown and green bottles). Additionally, samples were collected from 4 different parts of colourless jar (bottom, middle, top and thread) for micro-homogeneity studies. Set of container glass samples was supplemented with float glass samples collected from the window pane for comparative studies.

Petrographic thick sections were prepared by placing glass fragment in epoxy resin (Araldite 2020) and polishing by sandpaper for elemental composition studies of subsurface layers. Measurements of corrosion changes in subsurface layers were performed for set of container glass samples placed at 100% relative humidity, in distilled water and in 1M chloric acid. NIST SRM 610 glass (Jochum et al., 2011) was used as reference material.

Elemental composition of selected layers in glass samples was determined using inductively coupled plasma mass spectrometer NexION 300D (Perkin Elmer SCIEX, Canada) coupled with laser ablation system LSX-213 (Teledyne Cetac Technologies, USA) with 213 nm UV laser. All experiments were performed using Ar as the carrier gas. Instrumental settings and data acquisition parameters are given in Table 1. The spot diameter was adjusted to 100 μm and pulse repetition rate was adjusted to 20 Hz for measurements performed in spot mode of ablation. Analyses in line mode were carried out to collect time resolved profiles across different zones within a single sample at 25 and 100 μm spot diameter and at 20 Hz repetition rate with using 1 $\mu\text{m s}^{-1}$ scan rate. Measurements for each sample were carried out at least three randomly selected areas. Quantitative analysis was based on mean signal intensity for selected isotopes registered for the sample, from which the mean background intensity was subtracted (signal intensity only for carrier gas). 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).

3. Results and discussion

3.1. Subsurface layers in container and float glass

Laser ablation coupled with ICP-MS allows for determination of elemental composition of different areas and layers in the glass by gradual sampling subsequent portions of material from surface to internal layers at one selected area in the sample (i.e. spot ab-

Table 1

Instrumental settings and data acquisition parameters for LA-ICP-MS

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

lation mode, so-called drilling mode) or by collecting time resolving line profiles across object's surface (i.e. line ablation mode). Results from analysis of the elemental content of subsurface and internal layers in selected float glass sample and colourless, green and brown container glass samples are presented in Fig. 1, 4–7 and Table 2. Overview of results indicates that composition of subsurface layers differs from internal layers.

As expected, high content of tin oxide (SnO_2) is observed at tin side of sample collected from the float window glass (Fig. 1, Table 2), which can be connected with tin diffusion to the glass during pouring molten glass into a bath of molten tin. Ablation in spot mode provides data with higher spatial resolution, because layer with about 0.1 μm thickness is collected from the sample during single pulse of the laser (Panighello et al., 2015; van Elteren et al., 2013). Thus, spot ablation allows for characterization with higher resolution of layered structure of petrographic glass samples (Fig. 1b) in comparison to in measurements performed in line ablation mode, at which scan rate of laser beam can be 1 $\mu\text{m/s}$ at least (Fig. 1a).

Results of laser ablation spot analysis of the float glass show that content of tin oxide is reducing in cross-section of the sample, that is from surface to internal layers, which is illustrated by changes in the intensity of the analytical signal in Fig. 1b. High content of tin oxide is observed only in subsurface layers at tin side, where is tin hump (Frischat, 2002) and content of SnO_2 is very low (about 30 ppm) in internal layers of the sample (Table 2). Significance of differences in elemental composition in layers in the float glass was assessed by using t-tests, at which mean values of content of selected oxides determined in internal and subsurface layers at tin side were compared. Calculated p -values are given in Table 2. Results show that subsurface layers at tin side differ significantly (at the assumed level of significance $\alpha = 0.05$) by content of some traces (TiO_2 , CuO , SnO_2 , SrO_2 , ZrO_2 , BaO , HfO_2 , PbO) and most of main elements (with exception NaO and K_2O) from internal layers.

Differentiation of chemical composition of layers is also observed in container glass samples. Results

for selected samples are presented in Table 2. Additionally, p -values calculated within t-tests are given in Table 2. T-tests were performed for comparison of mean values of content of selected oxides determined in internal layers and subsurface layers at outside of the object.

Research indicates that content of most of main and minor elements (with exception of Na_2O and K_2O) and some of trace elements (especially TiO_2 , CuO , SrO , ZrO_2 , SnO_2 , BaO , La_2O_3 , HfO_2 , PbO) in subsurface layers at outside of the container is substantially higher (at the assumed level of significance $\alpha = 0.05$) in comparison to internal layers. Mean value of tin oxide content in subsurface layers is mostly diversified (in range from 11 to 2613 ppm) in population of analysed samples. Results of analysis by using spot ablation show that thickness of subsurface layers is from about 10 to 30 μm (Fig. 4b, 7b). Nevertheless, high fractionation effect at the first part of spot ablation (González, Fernández, Mao, Russo, 2004) limits accurate measurements of thickness of subsurface layers. It is worth

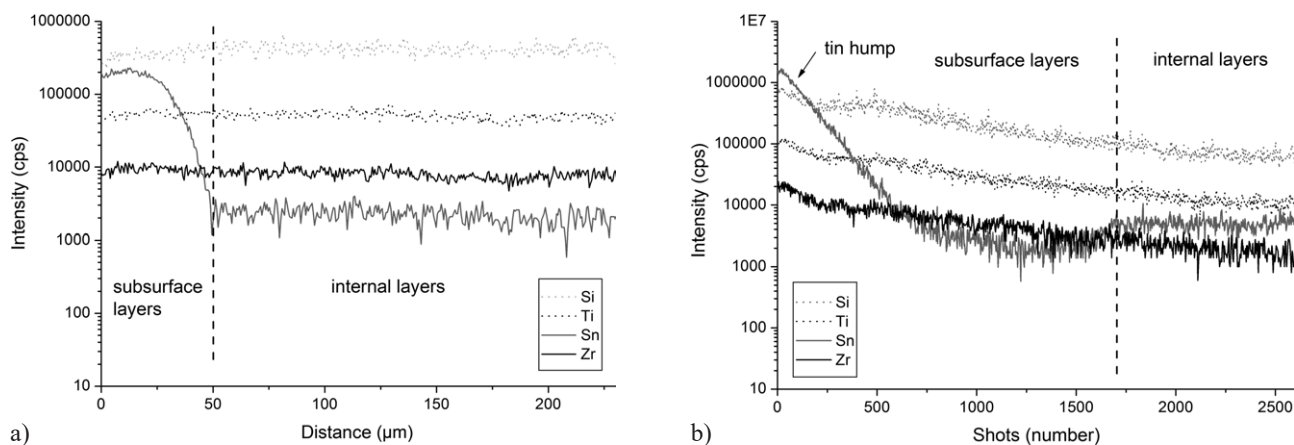


Fig. 1. Changes in signal intensity for selected elements in internal and external layers in the float glass: a) longitudinal profiles of elements carried out from inside to outside layers in the sample, b) depth profile of float surface for various elements with the 20 Hz drilling procedure (penetration rate can be assumed as 0.1 μm per 1 laser shot; Panighello et al., 2015; van Elteren et al., 2013).

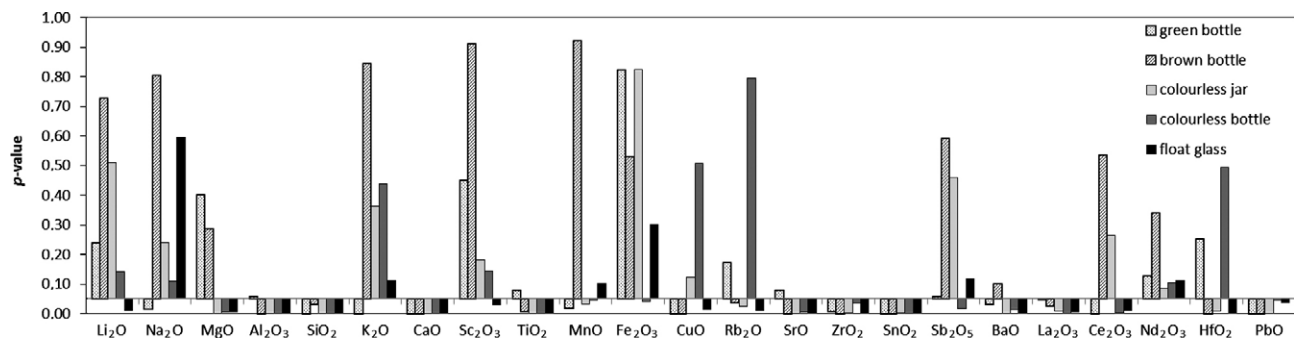


Fig. 2. P -values from two-sample t-tests calculated for comparisons of mean values determined for subsurface and internal layers in selected samples.

Table 2

Oxide composition of container and float glasses in subsurface and internal layers with *p*-values from two-sample *t*-tests applied for mean values determined for different layers in each sample

sample	layer	oxide content (% wt.) standard deviation (% wt.)						oxide content (ppm) standard deviation (ppm)									
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CuO	SrO	ZrO ₂	SnO ₂	BaO	HfO ₂	PbO
colourless bottles	internal	14.25	1.55	1.18	73.10	0.54	8.11	467	<LOD	303	1.1	207	97	1.6	218	1.7	13.6
		0.31	0.03	0.05	0.12	0.01	0.34	17		19	0.3	12	15	0.3	7	0.3	0.5
	subsurface	14.70	1.67	1.46	70.50	0.55	9.81	552	<LOD	182	0.9	247	125	260	251	1.8	15.8
		0.22	0.02	0.02	0.34	0.01	0.09	8		68	0.4	4	2	22	12	0.3	1.2
	<i>p</i> -value	0.1100	0.0044	0.0010	0.0002	0.4389	0.0011	0.0015	–	0.0411	0.5068	0.0050	0.0356	0.0001	0.0142	0.4929	0.0454
	internal	14.43	0.41	0.89	75.39	0.33	7.27	542	<LOD	312	0.7	138	87	1.6	1.6	1.6	11.6
		0.25	0.02	0.02	0.18	0.01	0.10	8		35	0.4	2	4	0.2	0.1	0.1	0.5
	subsurface	14.65	0.43	1.07	73.31	0.32	8.67	616	<LOD	227	0.4	161	110	2613	1.8	1.8	11.5
0.49		0.01	0.04	0.31	0.01	0.24	24		81	0.6	4	4	2401	0.3	0.3	1.8	
<i>p</i> -value	0.5123	0.4052	0.0019	0.0006	0.2373	0.0007	0.0071	–	0.1694	0.4986	0.0008	0.0018	0.1328	0.2471	0.2471	0.9026	
colourless jars	internal	14.33	0.47	0.90	75.66	0.30	7.05	609	<LOD	324	0.8	122	92	3	184	1.6	9.5
		0.48	0.01	0.01	0.21	0.00	0.26	7		6	0.7	2	7	1	3	0.1	0.3
	subsurface	14.28	0.51	1.15	73.49	0.29	8.77	742	<LOD	109	1.6	148	121	1872	218	1.8	14.6
		0.19	0.01	0.04	0.38	0.01	0.36	24		37	0.7	3	6	434	7	0.4	0.8
	<i>p</i> -value	0.8921	0.0079	0.0005	0.0010	0.1772	0.0026	0.0008	–	0.0006	0.2469	0.0002	0.0065	0.0017	0.0019	0.4790	0.0005
	internal	14.49	0.48	0.91	75.25	0.31	7.28	585	<LOD	351	<LOD	123	101	1.1	149	1.7	14.2
		0.08	0.02	0.06	0.39	0.00	0.23	18		11		2	3	0.5	3	0.4	0.3
	subsurface	14.75	0.53	1.30	73.13	0.33	8.54	684	<LOD	311	<LOD	146	421	720	185	7.5	22.3
0.54		0.01	0.08	0.82	0.01	0.14	24		103		3	82	319	7	1.9	2.1	
<i>p</i> -value	0.4530	0.0145	0.0023	0.0157	0.0177	0.0012	0.0045	–	0.5386	–	0.0003	0.0025	0.0175	0.0013	0.0065	0.0026	
green bottle	internal	14.11	0.47	1.31	74.80	0.56	7.45	590	<LOD	457	<LOD	188	55	1.4	178	0.9	6.8
		0.18	0.00	0.01	0.08	0.01	0.09	12		10		5	2	0.1	1	0.1	0.3
	subsurface	14.56	0.53	1.72	72.06	0.58	9.19	713	<LOD	444	<LOD	238	80	295	218	1.4	10.9
		0.54	0.01	0.05	0.55	0.03	0.12	24		89		5	6	78	7	0.2	0.4
	<i>p</i> -value	0.2395	0.0001	0.0002	0.0010	0.3643	0.0001	0.0013	–	0.8254	–	0.0002	0.0022	0.0029	0.0004	0.0076	0.0001
	brown bottle	internal	14.61	1.08	1.34	73.17	0.44	7.77	686	119	2870	1.8	163	72	4	341	1.2
0.42			0.01	0.01	0.52	0.01	0.10	3	4	24	0.7	1	1	0.4	8	0.2	1
subsurface		14.68	1.09	1.54	72.11	0.44	8.51	742	111	2893	12.3	180	327	11	351	6.2	32
		0.13	0.02	0.02	0.22	0.02	0.10	18	5	52	3.1	3	29	1	4	0.8	1
<i>p</i> -value	0.8054	0.2885	0.0001	0.0311	0.8443	0.0009	0.0061	0.0796	0.5294	0.0045	0.0005	0.0001	0.0001	0.1010	0.0004	0.0009	
float window	internal	13.8	3.32	0.36	74.44	0.28	6.48	478	<LOD	1092	2.7	25	95	30	83	1.5	6.8
		0.3	0.07	0.01	0.30	0.00	0.18	14		17	0.2	1	3	1	1	0.1	0.4
	subsurface (float side)	14.0	3.70	0.50	71.39	0.29	8.48	605	<LOD	1168	1.1	33	137	3110	101	2.4	5.7
		0.4	0.10	0.00	0.26	0.01	0.14	4		111	0.6	2	6	481	2	0.2	0.5
<i>p</i> -value	0.5960	0.0056	0.0001	0.0002	0.1133	0.0001	0.0001	–	0.3029	0.0146	0.0022	0.0005	0.0004	0.0001	0.0040	0.0366	

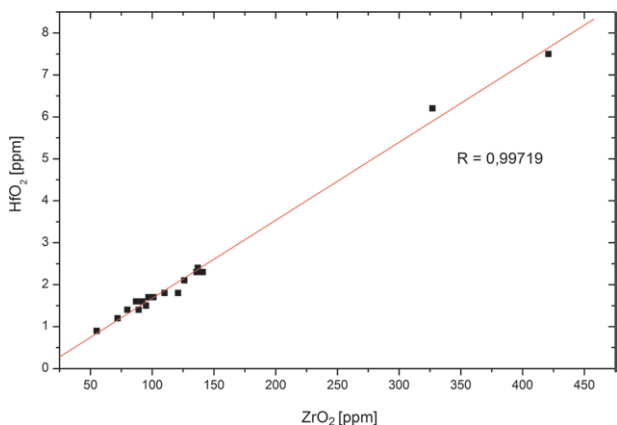


Fig. 3. Relationship between contents of zirconium and hafnium oxides in container glass samples.

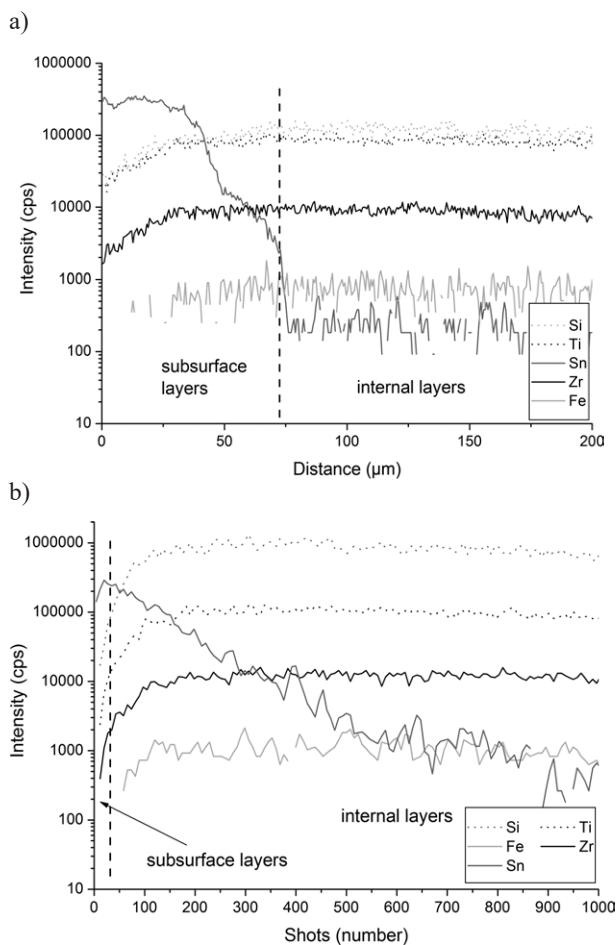


Fig. 4. Changes in signal intensity for selected elements in internal and external layers in the colourless container glass: a) longitudinal profiles of elements carried out from inside to outside layers in the sample, b) depth profile of float surface for various elements with the 20 Hz drilling procedure (penetration rate can be assumed as 0.1 μm per 1 laser shot; Panighello et al., 2015; van Elteren et al., 2013).

mentioning that content of zirconium and hafnium oxides are correlated (Fig. 3). These components are natural impurities of sand and gravel, which is utilized in provenance studies of historic glass (Šmit et al., 2005). Bricks from glass furnace can be also a source of these components, because small fragments can be detached from furnace during production and they can pollute molten glass (May, Watling, 2009).

Subsurface layers in glass sample collected from colourless bottle are characterized by higher content of i.a. SnO_2 , SrO and ZnO_2 and lower content of Fe_2O_3 than interior layers (Fig. 4, Table 2). Similarly, higher content of SnO_2 , SnO, ZrO_2 and additionally – content of HfO_2 (Fig. 5, Table 2) are observed in subsurface layers in the sample collected from colourless jar. Similar differences in composition of subsurface and internal layers are observed in glass sample collected from green bottle, but iron oxide is homogeneously distributed in layers in the sample (Table 2, Fig. 6).

Much more complicated and specific arrangement of layers is observed in the sample collected from the brown bottle. Content of tin, zirconium, hafnium and copper oxides is higher in subsurface layers than in internal layers (Table 2, Fig. 7a), but mean content of tin oxide is very low in subsurface layers. Results from analysis in spot ablation mode show that layer enriched with aforementioned components is located 50 μm below the surface (Fig. 7b). Similar arrangement of layers was not detected in other measured samples within the study.

Detection of higher content of tin oxide at glass surface allows for identification of subsurface layers connected with hot-end coatings based on tin compounds (e.g. forms of butyltin), which were applied during manufacture of containers. LA-ICP-MS allows

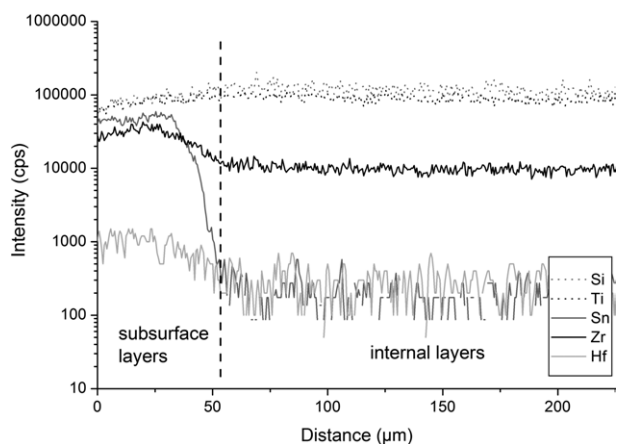


Fig. 5. Longitudinal profiles of elements expressed by changes in signal intensity carried out from inside to outside layers in the glass collected from colourless jar.

for detection and determination of such layers even if producer had applied only low amount of compound for surface treatment. Limits of detection and quantification for relevant oxides during LA-ICP-MS analysis with using line mode ablation are presented in Fig. 8. Lower limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) were calculated from following equations (Perkins, Pearce, 1995):

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

$$LOQ = 10 \times (2I_{Bx})^{1/2} \times \frac{C_{RMx}}{I_{RMx}},$$

where:

- I_{Bx} – background intensity for analyte x ;
- C_{RMx} – concentration of analyte x in reference material;
- I_{RMx} – peak intensity of analyte x .

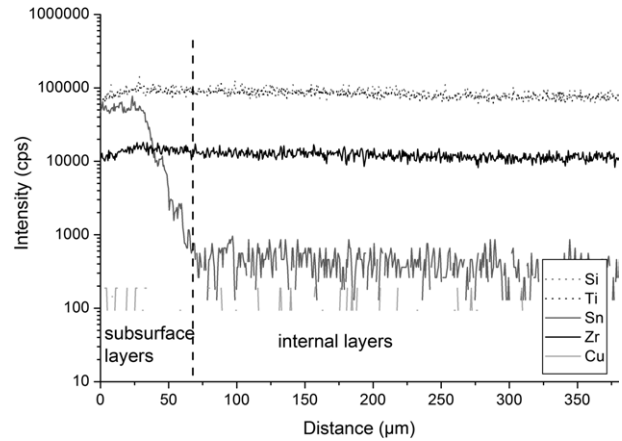
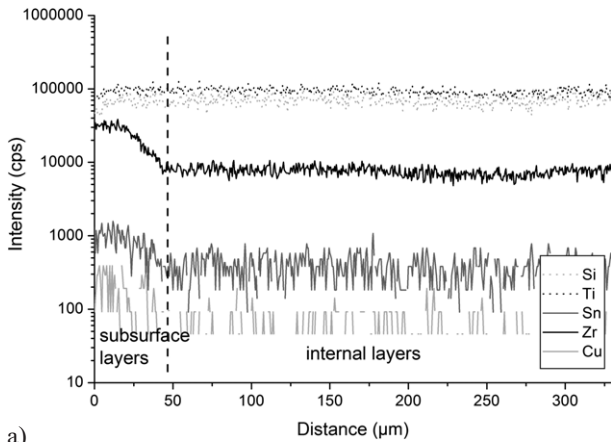
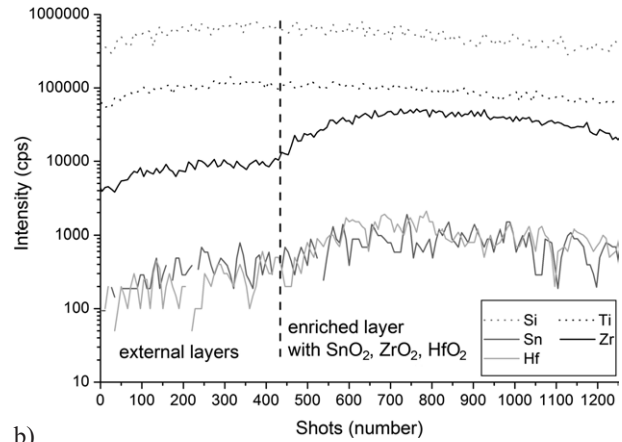


Fig. 6. Longitudinal profiles of elements expressed by changes in signal intensity carried out from inside to outside layers in the glass collected from green bottle.



a)



b)

Fig. 7. Changes in signal intensity for selected elements in internal and external layers in the brown container glass: a) longitudinal profiles of elements carried out from inside to outside layers in the sample, b) depth profile of float surface for various elements with the 20 Hz drilling procedure (penetration rate can be assumed as 0.1 µm per 1 laser shot; Panighello et al., 2015; van Elteren et al., 2013).

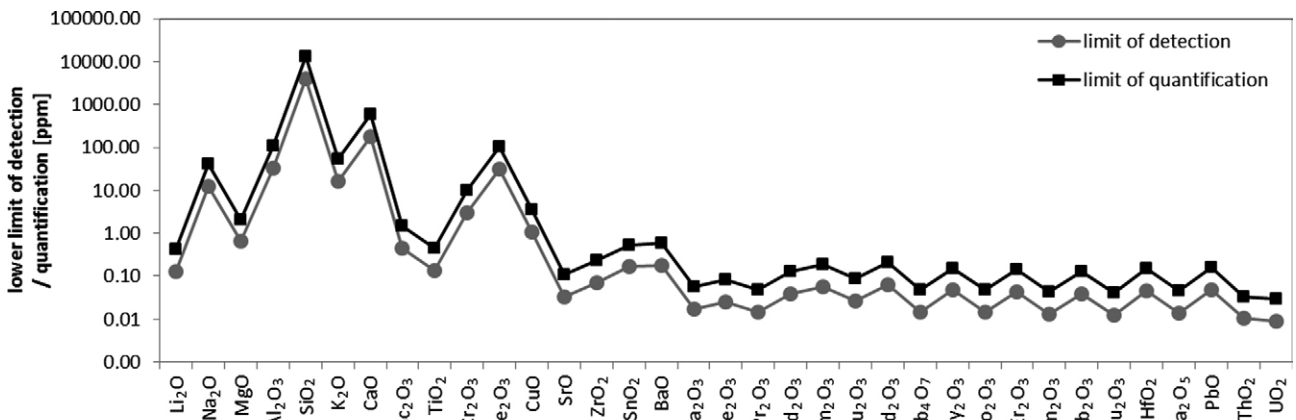


Fig. 8. Lower limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) measured on the NIST 610 sample with using line mode ablation (spot size = 100 µm, repetition rate = 20 Hz, scan rate = 1 µm s⁻¹).

Results show that estimated lower limits of detection measured on the NIST 610 sample for tin oxide is 0.16 ppm, for strontium oxide – 0.03 ppm and for zirconium oxide – 0.07 ppm.

3.2. Homogeneity assessment of subsurface and internal layers in glass container

Earlier research focused on spatial distribution of elements in green glass containers showed small variation of elemental composition within the green bottle, which inhibits false identification of glass fragments due to heterogeneity of the glass (May, Watling, 2009). Nevertheless, micro-heterogeneity of glass objects is also natural for container glasses. Thus, it is recommended to collect glass fragments for measurements from different parts of the object (Trejos, Almira, 2005; Trejos et al., 2013).

Within-object variability of container glass was checked by analysis of glass fragments collected from four different parts of the colourless jar. Results of quantitative analysis of selected glass fragments by LA-ICP-MS with using line mode ablation are presented in Table 3. Subsurface layers enriched with tin oxide were detected only at outside surface of the container. Similar results were obtained for samples collected from thread of the object, where it seemed that tin compounds should reach to internal side of the jar during end coating.

P-values were calculated within two sample *t*-test, at which mean contents of selected oxides determined in internal and subsurface layers at outside of the jar were compared (results are presented in Table 3). Calculated *p*-values show that subsurface layers at outside of the container substantially differ from internal layers by content of trace elements (SnO₂, SrO₂, ZrO₂,

Table 3

Oxide composition of selected parts of the colourless jar in subsurface (from external side of the container) and internal layers with p-values from two-sample t-tests applied for mean values determined for different layers in each part of the sample. Analysis of variance (ANOVA) is performed for results of each variable in different parts of the colourless jar

part of the sample	layer	oxide content (% wt.)						oxide content (ppm)						
		standard deviation (% wt.)						standard deviation (ppm)						
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	SrO	ZrO ₂	SnO ₂	BaO	HfO ₂	PbO
bottom	internal	13.06	1.49	0.91	73.96	0.41	8.83	389	168	88	28	524	1.0	203
		0.22	0.04	0.05	0.54	0.01	0.38	15	5	5	5	37	0.7	5
	subsurface	13.61	1.65	1.21	70.38	0.42	11.37	492	204	118	346	641	<LOD	233
		0.43	0.08	0.02	0.49	0.01	0.09	7	3	3	221	13	-	6
	<i>p</i> -value	0.0744	0.0189	0.0002	0.0003	0.0227	0.0001	0.0001	0.0001	0.0003	0.0308	0.0037	-	0.0007
middle	internal	13.41	1.49	0.92	73.73	0.43	8.66	389	176	89	28	480	1.4	207
		0.51	0.02	0.04	0.72	0.01	0.18	6	8	3	0	13	0.2	6
	subsurface	13.32	1.63	1.17	71.38	0.42	10.66	470	213	141	290	557	2.3	233
		0.22	0.02	0.04	0.57	0.01	0.34	14	6	9	48	6	0.1	9
	<i>p</i> -value	0.7972	0.0013	0.0009	0.0114	0.7145	0.0008	0.0008	0.0026	0.0007	0.0007	0.0008	0.0019	0.0155
top	internal	12.95	1.47	0.91	74.35	0.41	8.55	387	170	92	28	483	1.4	203
		0.23	0.03	0.04	0.13	0.02	0.28	12	4	8	1	13	0.1	4
	subsurface	13.31	1.69	1.26	70.83	0.41	11.08	500	225	127	123	601	1.9	225
		0.16	0.01	0.03	0.50	0.00	0.49	13	7	2	21	20	0.3	14
	<i>p</i> -value	0.0918	0.0002	0.0002	0.0003	0.2392	0.0015	0.0004	0.0003	0.0018	0.0014	0.0011	0.0541	0.0619
thread	internal	13.05	1.47	0.88	74.42	0.41	8.40	378	169	82	28	470	1.3	197
		0.17	0.02	0.01	0.24	0.02	0.07	2	2	1	1	6	0.1	3
	subsurface	13.13	1.63	1.16	71.32	0.42	10.87	479	215	120	152	585	1.4	226
		0.24	0.02	0.02	0.24	0.02	0.17	10	3	3	7	8	0.1	14
	<i>p</i> -value	0.6473	0.0001	0.0000	0.0001	0.3786	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.5221	0.0223
analysis of variance (<i>p</i> -value)	internal	0.311535	0.749212	0.763143	0.329616	0.031313	0.491739	0.630312	0.237356	0.184211	0.035133	0.108629	0.58201	0.132217
	subsurface	0.292641	0.331276	0.014026	0.097069	0.755092	0.109758	0.04473	0.006103	0.002507	0.117527	0.000353	0.000002	0.777444

BaO and TiO₂) and main elements (CaO, Al₂O₃, MgO, SiO₂) at the $\alpha = 0.05$ significance level.

The analysis of variance (ANOVA) was used to check equality of mean contents of selected components in subsurface and internal layers in samples collected from four different parts of the object. The null hypothesis (H₀) assumes that all means are equal at desired level of significance $\alpha = 0.05$, which indicates that there is no differences in mean values determined in subsurface and internal layers between selected glass fragments. Calculations were performed by using Analysis ToolPak in Microsoft Excel (Microsoft, US).

The *p*-values show there is no difference in mean contents of most of oxides (with exception of K₂O and SnO₂) in internal layers in glass samples collected from different parts of the jar (Table 3). Similarly, subsurface layers are generally homogenous regardless of sampling area in the jar. There is no sufficient evidence to reject of null hypothesis for most of main components (with exception of Al₂O₃), because *p*-values exceed α significance level. However in the case of trace elements, it can be stated that there is no reason to reject the H₀ for contents of tin and lead oxides. Additionally, some differences are observed in the thickness of subsurface layers (Fig. 9). Subsurface layers in samples collected from thread and top parts of the jar are thinner and contain lower amount of SnO₂ in comparison to other parts of the object.

The research shows that heterogeneity of container glass is generally connected with differences in elemental composition of internal and subsurface layers. Although composition of specific layers is generally similar in different parts of the container, it must be emphasized that variability of elemental composition is typical feature of results of analysis by using physicochemical methods. Crucial oxide of subsurface lay-

ers (SnO₂) is homogeneously distributed in the object, although it is not component of molten glass. It can be explained by automation of hot-end coating and other processes applied within production of containers. It is worth mentioning that micro-sampling were performed by using line ablation mode (with 100 μ m spot diameter and repetition rate fixed at 20 Hz) with low scanning rate (i.e. 1 μ m/s). Thus, the analysis provided mean values of content of oxides in subsurface layers.

Within-object variability of container glass is manifested in differences of the composition in the intersection of the object and it is generally connected with presence of subsurface layers. This can be confirmed by variance of selected oxide content of all samples collected from the jar (Table 4). Results are expressed as mean values of element content normalised by the oxygen content and transferred by taking the loga-

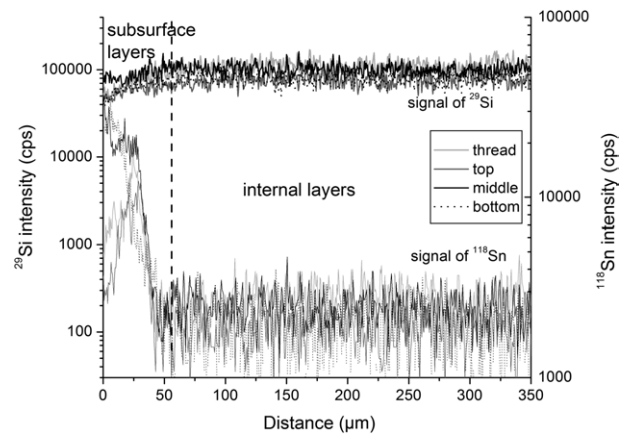


Fig. 9. Longitudinal profiles of elements expressed by changes in signal intensity carried out from inside to outside layers in the samples collected from different parts of the colourless jar.

Table 4.

Elemental composition (expressed as mean values of element content normalised by the oxygen content and transferred by taking the logarithm to base 10) with variances of subsurface (from external side of the container) and internal layers in samples collected from different part of the colourless jar

layer	$\log_{10}(\text{element content} / \text{oxide content})_{\text{mean}}$												
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Sr	Zr	Sn	Ba	Hf	Pb
internal	-0.6811	-1.7178	-1.9932	-0.1269	-2.1340	-0.8811	-3.3061	-3.5122	-3.8654	-4.3333	-3.0284	-5.6163	-3.3965
	0.00013	0.00008	0.00024	0.00001	0.00011	0.00023	0.00016	0.00012	0.00069	0.00177	0.00063	0.00157	0.00014
subsurface	-0.6694	-1.6616	-1.8628	-0.1386	-2.1174	-0.7700	-3.2007	-3.4035	-3.7016	-3.6195	-2.9376	-5.5008	-3.3329
	0.00012	0.00012	0.00044	0.00001	0.00026	0.00033	0.00026	0.00035	0.00122	0.08160	0.00053	0.01240	0.00071
whole dataset	-0.6772	-1.6991	-1.9498	-0.1308	-2.1285	-0.8441	-3.2709	-3.4760	-3.8108	-4.0954	-2.9981	-5.5802	-3.3753
	0.00015	0.00081	0.00415	0.00003	0.00022	0.00306	0.00270	0.00286	0.00692	0.14269	0.00245	0.00769	0.00124

rithm to base 10 (Zadora et al., 2014). The greatest variability is observed for data, at which composition of subsurface and internal layers were taken into account. It should be added that variability of subsurface layers in analysed samples is greater than variability of internal layers.

Differences in elemental composition of subsurface and internal layers in the object are big and can lead to errors in comparative analysis of glass fragments. Hotelling's T^2 test was applied in order to check if heterogeneity of glass leads to Type I error during comparison of elemental composition of subsurface and internal layers. Calculations of the p -value were performed by R software (www.r-project.org). In the two-stage ("classical") approach, which is based on significance testing. The finding of dissimilarity of samples in the first stage (comparison stage) finishes the analysis. In this case it is decided to act as if the two sets of evidence came from different sources (Aitken, 2006; Zadora et al., 2014; Zadora, 2015). However, if the two sets of evidence are deemed similar at desired significance level, it is necessary to perform the second stage, which is the assessment of rarity of the determined feature in general population of a given type of samples. Omitting the second stage prevents proper assessment of evidential value of the sample.

P -values calculated in Hotelling's T^2 test performed for comparisons of elemental composition of subsurface and internal layers at different part of the object and internal layers in selected fragment are presented in Table 5. The null hypothesis in the test assumes that mean data vectors of content of selected oxides in subsurface and internal layers are equal statistically ($H_0: (\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_K, \mu_{Ca}, \mu_{Zr}, \mu_{Sn})_{internal\ layers} = (\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_K, \mu_{Ca}, \mu_{Zr}, \mu_{Sn})_{subsurface\ layers}$). Because elemental composition was determined for the sample collected from selected part of the object, it should be assumed that the null hypothesis is true.

The calculated p -value for comparisons of elemental composition of subsurface and internal layers in the glass fragment collected from one part of the object (from the thread of the jar) is lower than assumed p -value (0.05), which suggests very strongly that the null hypothesis should be rejected. It suggests that Type I error is made during the comparison.

Hotelling's T^2 test was also applied for comparisons of elemental composition of internal layers of samples collected from different part of the container. The null hypothesis assumes that mean data vectors of content of selected oxides in internal layers of glass fragments sampled from different part of the object are equal statistically ($H_0: (\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_K, \mu_{Ca}, \mu_{Zr}, \mu_{Sn})_{part\ 1} = (\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_K, \mu_{Ca}, \mu_{Zr}, \mu_{Sn})_{part\ 2}$). Thus, the null hypothesis should not be rejected during comparisons of elemental composition of homogeneous materials. The results for several selected glass fragments are given in Table 5. The calculated p -values are greater than the assumed p -value (0.05), which means that there is no reason for rejecting the null hypothesis. It confirms relatively high homogeneity of internal layers in glass containers.

3.3. Corrosion changes in subsurface layers in glass container

Subsurface layers in glass containers are especially exposed to corrosion, because at least one of the surface has contact with liquids stored in the container in longer time. The character of corrosion changes in subsurface layers in container glass was traced by results from following ablations in the line mode performed in selected area in the sample.

The results of the analysis during following ablations in the line mode performed for the sample collected from internal side of the container exposed 1 year in different environments and the sample with

Table 5

Composition of different parts of colourless jar (expressed as mean values of element content normalised by the oxygen content and transferred by taking the logarithm to base 10) with p -values calculated in Hotelling's T^2 test performed for comparisons between layers at different part of jar and internal layers in thread of the jar

	layer	$\log_{10}(\text{element content} / \text{oxide content})_{\text{mean}}$								p -value
		Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Zr	Sn	
bottom	internal	-0.68	-1.71	-1.99	-0.13	-2.14	-0.87	-3.86	-4.35	0.079
middle	internal	-0.68	-1.72	-1.99	-0.13	-2.12	-0.88	-3.86	-4.33	0.615
top	internal	-0.69	-1.72	-1.99	-0.13	-2.14	-0.89	-3.86	-4.33	0.198
thread	internal	-0.68	-1.72	-2.00	-0.13	-2.13	-0.89	-3.88	-4.32	--
	subsurface	-0.68	-1.66	-1.87	-0.14	-2.12	-0.78	-3.72	-3.81	1.7×10^{-8}

fresh surfaces after polishing by sand paper are presented in Fig. 10. It was assumed that fresh surface in the sample collected from internal side of the object reflects elemental composition of glass container without corrosion changes, pollution and coatings. Homogeneity of the sample is confirmed by the results, because oxide content ratios for first and third ablations (1LA/3LA) are close to 1.0 (Fig. 10). Such model sample was exposed 1 month in 100% relative humidity in order to examine the nature of changes in chemical composition of glass due to corrosion in a humid environment.

Similar changes in oxide content ratios for first and third ablations (1LA/3LA) in composition of subsurface layers are observed in the sample collected from internal side of the container and in the model sample with fresh surfaces exposed at humid conditions (Fig. 10). Thus, lower concentrations of Na_2O and K_2O and higher contents of MgO and Al_2O_3 in subsurface lay-

ers in the glass sampled from internal side of the container are connected with corrosion processes, which were occurred during storage of beverage in the container. The research confirms that corrosion changes in subsurface layers in internal side of the container are caused by liquid storage, which is consistent with the literature (Grochal, 2008).

Corrosion changes are observed in subsurface layers at external side of the container in presence of humid, liquid water and acid. Oxide content ratios for first and third ablations (1LA/3LA) indicate that content of sodium and potassium oxides is higher in subsurface layers in the sample stored in neutral environment and without access to humid in comparison to internal layers of the glass (Fig. 11). The alkali oxides are susceptible to corrosion, because their content decreased in the presence of humid, water and acid. It is confirmed by lower oxide content ratios of these elements determined during first and third ablations

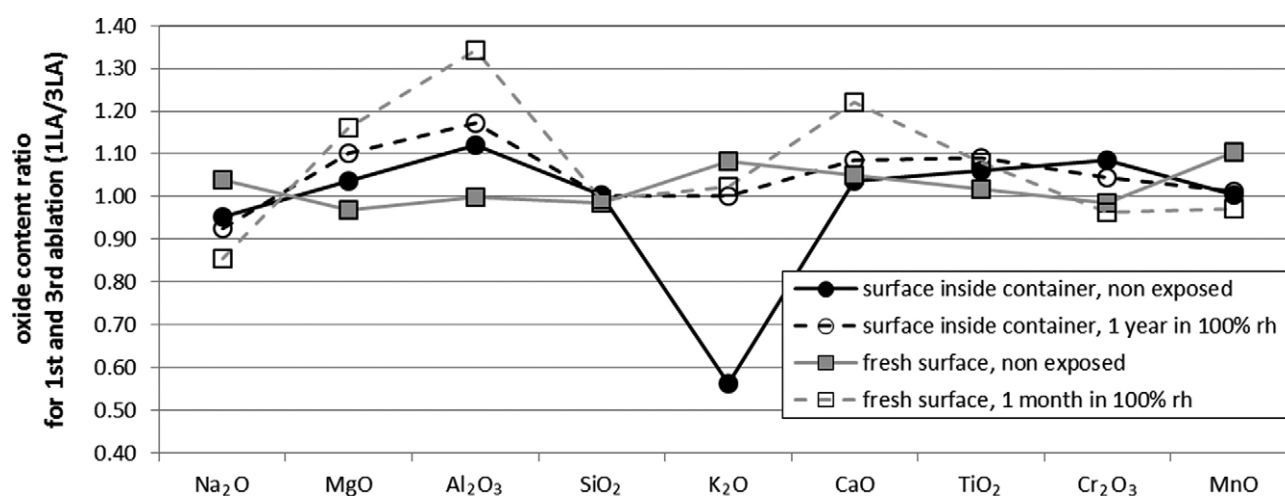


Fig. 10. Selected oxide content ratios of the brown container glass exposed 1 year in 100% relative humidity, water and 1M HCl determined by LA-ICP-MS method during following ablations in the line mode.

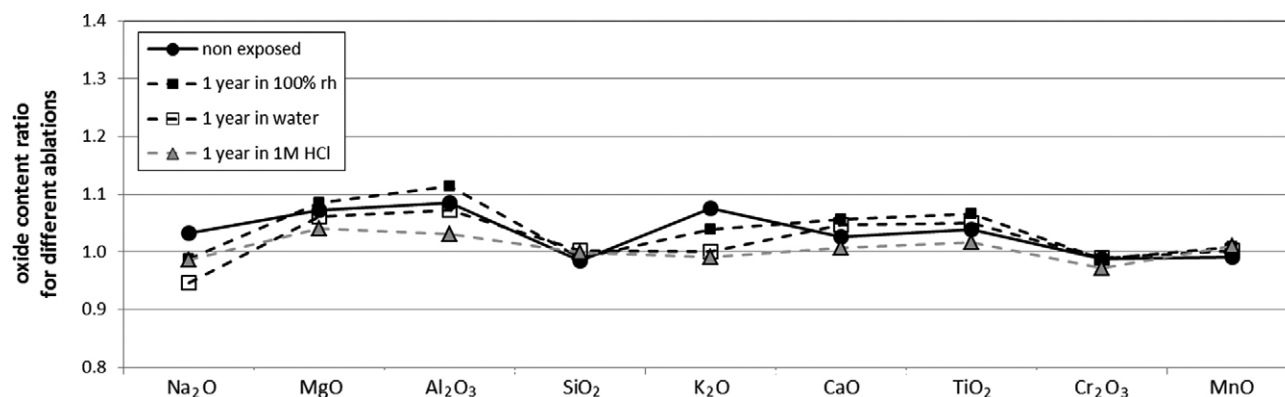


Fig. 11. Selected oxide content ratios of the green container glass exposed 1 year at different corrosion environment (100% relative humidity, water and 1M HCl) determined by LA-ICP-MS method during following ablations in the line mode.

(1LA/3LA) (Fig. 11). Corrosion leads to reduction of content of tin and copper oxides in subsurface layers. Nevertheless, it is worth emphasizing that even the long-term effect of corrosive agents does not completely remove tin, copper, strontium, zirconium and hafnium oxides in subsurface layers (Fig. 12).

Corrosion changes in elemental composition of subsurface layers at external side of glass container can affect results of comparison of evidences. In some cases glass fragments sampled from one object can differ significantly with elemental composition and they can be recognized as evidences from different sources, especially when corrosion changes were occurred only in one of the compared samples (e.g. recovered glass fragment from suspect's cloth, which was exposed to humid conditions) and second sample was not affected by corrosion processes. Such Type I error can be made in the comparison stage within two-stage approach, which ends comparative analysis of evidences (Aitken, 2006).

Hottelling's T² test was applied in order to check if corrosion changes in glass fragments leads to Type I error. The null hypothesis in the test assumes that mean data vectors of content of selected oxides in subsurface layers in samples exposed to corrosion factors

and in samples not exposed to these factors are equal statistically ($H_0: (\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_K, \mu_{Ca}, \mu_{Zr}, \mu_{Sn})_{\text{without corrosion changes}} = (\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_K, \mu_{Ca}, \mu_{Zr}, \mu_{Sn})_{\text{with corrosion changes}}$). The results are given in table 6.

The calculated *p*-values are lower than assumed *p*-value (0.05), which suggests very strongly that the null hypothesis should be rejected. It shows that corrosion changes in subsurface layers are crucial during the first stage of comparison evidences and affect results of comparative analysis.

As mentioned above, characteristic components of the subsurface layers (e.g. tin, copper, strontium, zirconium and hafnium oxides) are not completely removed during corrosion. Taking into consideration an influence of possible corrosion changes on content of elements during interpretation of results from physico-chemical measurements, it can be utilized the safe approach, at which information about detection of characteristic components of subsurface layers in samples is only included. Thus, in such approach, information about content of components in subsurface layers is not applied. Because detection limits of most of elements are very low in LA-ICP-MS analysis (Fig. 8), presence of such components can be recognized as

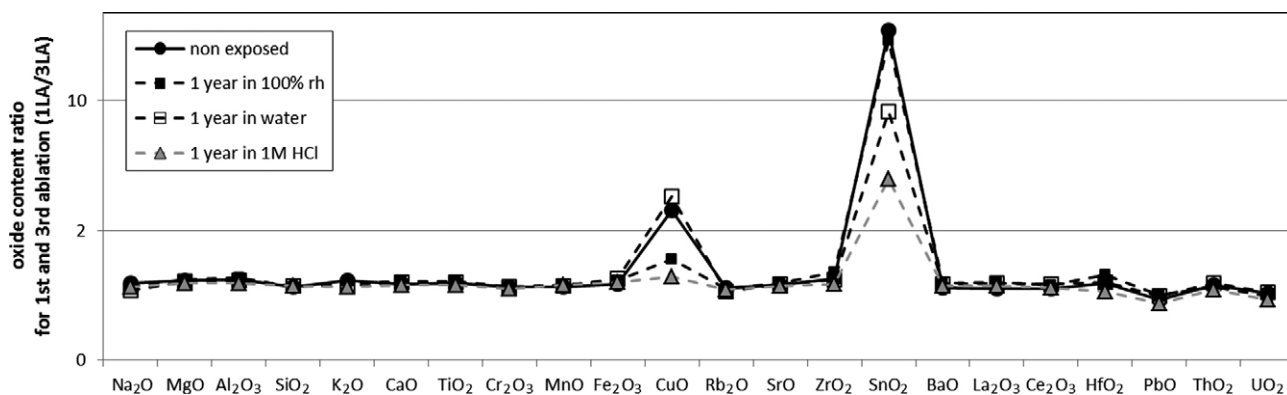


Fig. 12. Oxide content ratios of the green container glass exposed 1 year at different corrosion environment (100% relative humidity, water and 1M HCl) determined by LA-ICP-MS method during following ablations in the line mode.

Table 6

Composition of external layers in green container glasses exposed for 1 year and glass non exposed to different corrosion environments (expressed as mean values of element content normalised by the oxygen content and transferred by taking the logarithm to base 10) with *p*-values calculated in Hotelling's T² test

corrosion factor	$\log_{10}(\text{element content} / \text{oxide content})_{\text{mean}}$								<i>p</i> -value
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Zr	Sn	
–	-0.60	-1.70	-1.71	-0.15	-2.06	-0.80	-3.63	-4.10	–
100% rh	-0.56	-1.70	-1.75	-0.15	-2.03	-0.79	-3.58	-4.04	0.000143
water	-0.59	-1.68	-1.72	-0.15	-2.05	-0.79	-3.58	-4.24	9.74×10^{-5}
1M HCl	-0.64	-1.73	-1.72	-0.14	-2.06	-0.80	-3.61	-4.38	0.005915

additional data for comparative analysis of evidences, only when subsurface layers are existed in the object.

3.4. Rarity of subsurface layers in the population of glass containers

Rarity of the determined feature in the relevant population is the most important factor, which should be taken into account during interpretation of physico-chemical data (Zadora, 2015). Elemental composition of subsurface layers in all glass containers described in sections 3.1 and 3.2 differed from internal layers significantly, which was especially connected with content of tin oxide. Nevertheless, analysis of glass fragments collected from 40 containers carried out by using LA-ICP-MS indicates that presence of tin compounds in subsurface layers is not general feature of container glass. Numbers of objects at which tin oxide was detected in subsurface layers in different types of glass containers are presented in Fig. 13.

It can be observed that tin oxide was detected in subsurface layers in all jars and in most of colourless bottles. Thus, detection of tin oxide in recovered and control items, which are colourless glasses, will not increase support for hypothesis about same source of the samples.

Contrary, higher content of tin oxide in subsurface layers is relatively rare feature of green and brown bottles and it was detected only in few objects. This is probably connected with low utilization of hot-end coatings during production of glass bottles. In practice, cold-end coatings is applied for bottles, at which organic compounds or another components (e.g. aluminium oxide) are used (Czarnacki, Wasylak, 2012). It can be also supposed that concentration of tin compounds used for the hot-end coating process is very

low, that is below detection limit of LA-ICP-MS (Fig. 8). Tin compounds in subsurface layers can be also removed during exploitation of the object or due to corrosion processes. Therefore, detection of higher content of tin oxide in subsurface layers in recovered and control items, which are green or brown container glass, will support hypothesis about same source of the samples. It is worth mentioning that such additional information can be used only when two sets of evidences are deemed similar after comparison of content of elements determined by bulk analysis.

Moreover, higher content of zirconium oxide in subsurface layers are observed only in 9 glass containers (in 2 jars, 5 colourless bottles, 1 green bottle and in 1 brown bottle). Thus, this feature is very rare in relevant population. Detection of higher content of zirconium oxide in subsurface layers will have special value for analysis of colourless containers, for which presence of tin coating at the surface is popular feature.

4. Conclusions

The research shows that detection and characterization of subsurface layers (at outside of the container) in glass fragments can be useful for comparative analysis of evidences. It is worth to underline that characteristic subsurface layers cannot be found in each recovered material, because glass fragments have usually small linear dimensions. Nevertheless, due to low detection limits, LA-ICP-MS allows for detection of subsurface layers, even when low concentration of compounds was applied for hot-end coating process during production of container. Elemental composition of subsurface layers should be treated as an additional feature, which can supplement overall content

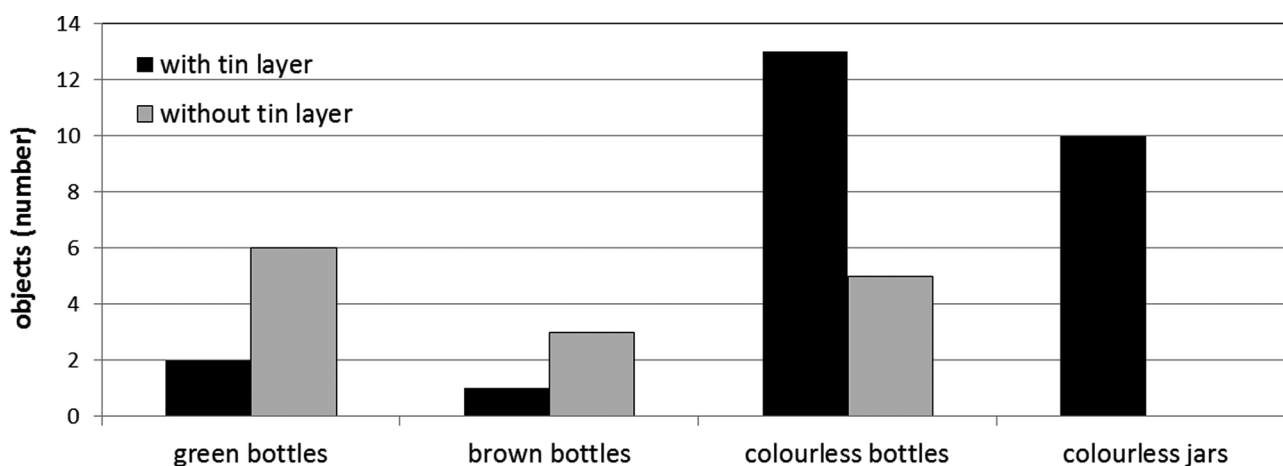


Fig. 13. Comparison of number of glass containers, at which tin oxide was or was not detected in subsurface layers.

of elements in the object (that is content of elements determined by bulk analysis) and it can increase evidential value of results from the physicochemical analysis of glass fragments.

Between-object variability of subsurface layers is mainly connected with content of few trace oxides: SnO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Fe_2O_3 and CuO . Characteristic subsurface layers are not always located directly on the surface. In one sample the layer enriched with tin, zirconium, hafnium and copper oxides was detected about 50 μm below the surface. Such arrangement of layers is not typical in container glass. Heterogeneity of glass objects is mainly connected with differences in elemental composition of internal and subsurface layers. Nevertheless, content of elements in specified layers is similar in different parts of the object.

Humid, liquid water and acid environment cause changes in elemental composition of subsurface layers. Corrosion mainly influences on content of alkali components, that is sodium and potassium oxides. Characteristic components (i.a. SnO_2 and CuO) are also removed from subsurface layers during exposition to corrosion factors, but they can be detected even after long-term effect of corrosive agents. What is crucial, corrosion changes can lead to Type I error during quantitative analysis of glass fragments. Therefore, it is recommended to taking into account only information about presence of characteristic components in subsurface layers during interpretation of results and information about composition of subsurface layers should not be directly used within the interpretation.

Tin oxide was detected in subsurface layers in all jars and in most of colourless bottles. Thus, detection of enriched subsurface layers with tin oxide will not additionally support hypothesis about same source of the compared materials. Higher content of zirconium oxide in subsurface layers is quite unique in container glass and it can be recognized as crucial feature for interpretation of results from the analysis. Moreover, higher content of tin oxide in subsurface layers is rare feature in green and brown bottles.

Rarity of the determined physicochemical characteristics in the relevant population is the most important information, which should be taken into consideration during interpretation of results within forensic expertise, and allows for estimation of support level for specified hypothesis. Real influence on the evidential value of adding information about composition of subsurface layers in data analysis can be assessed with using statistical methods (Zadora et al., 2014; Zadora, 2015; van Es et al., 2017). Although dimension of database can be reduced (e.g. Aitken, Lucy, 2004; Zadora et al., 2014), it is necessary to have access for bigger

database of glass objects to perform calculations with taking into account results from bulk analysis together with information about presence of characteristic compounds in subsurface layers. In accordance with ASTM E2927-16 standard, content of 17 elements should be determined during bulk analysis of glass fragments for forensic purposes, but content of tin is used only for detection of tin side in the sample and silica is applied as internal standard. Thus, 15 variables can be used during interpretation of results of the analysis. Recently, likelihood ratio was calculated for database containing information about content of 10 elements (van Es et al., 2017). Number of variables will increase radically, if composition of subsurface layers will be used for the interpretation. Thus, conclusions made in the paper can be recognized as basis for further research, which should be especially focused on analysis of level of false-negative and false-positive answers.

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.

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. Aitken, C. G. G., Lucy, D. (2004). Evaluation of trace evidence in the form of multivariate data. *Applied Statistics*, 53, 109–122.
3. 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*.
4. Bange, K., Anderson, O., Rauch, F., Lehuédé, P., Rädlein, E., Tadokoro, N., Mazzoldi, P., Rigato, V., Matsumoto, K., Farnworth, M. (2001). Multi-method characterization of soda-lime glass corrosion Part 1. Analysis techniques and corrosion in liquid water. *Glastechnische Berichte. Glass Science and Technology*, 74(5), 127–141.
5. Bange, K., Anderson, O., Rauch, F., Lehuédé, P., Rädlein, E., Tadokoro, N., Mazzoldi, P., Rigato, V., Matsumoto, K., Farnworth, M. (2002). Multi-method characterization of soda-lime glass corrosion. Part 2. Corrosion in humidity. *Glastechnische Berichte. Glass Science and Technology*, 75(1), 20–33.
6. Benett, 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.

7. Bhargava, A., Wang, F., Wood, B., Higginbotham, G., Gentle, I. (2000). Studies of polyethylene-coated tin oxide films on glass bottles. *Surface and Interface Analysis*, 29, 663–670.
8. Brożek-Mucha, Z. (2009). X-ray microanalysis of glass for forensic purposes – research on the persistence of glass fragments on clothing. *X-Ray Spectrometry*, 38, 58–67.
9. Curran, J. M., Hicks, T. N., Buckleton, J. S. (2000). *Forensic interpretation of glass evidence*. Boca Raton: CRC Press.
10. Czarnacki, K., Wasylak, J. (2012). Influence of surface refining on increase in mechanical resistance of glass containers. *Ceramic Materials*, 64(2), 198–202.
11. 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.
12. Grochal, E. (2008). Odporność chemiczna szkielek krzemianowych w aspekcie podatności ich na procesy korozyjne. *Prace Instytutu Szkła, Ceramiki Materiałów Ogniotrwałych*, 2, 77–90.
13. Heydon, A., Dorn, H., Ruddell, D., Wolf, A. (2017). *Elemental inhomogeneities in sample of float glass and their relevance to forensic investigations*. Poster presented at 21th Triennial Meeting of the International Association of Forensic Sciences 2017, 21–25th September, Toronto, Canada.
14. Frischat, G. H. (2002). Tin ions in float glass cause anomalies. *Comptes Rendus Chimie*, 5, 759–763.
15. 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.
16. 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.
17. May, C. D., Watling, R. J. (2009). A comparison of the use of refractive index (RI) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the provenance establishment of glass bottles. *Forensic Science, Medicine and Pathology*, 5, 66–76.
18. 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.
19. 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.
20. Pantano, C. G. (1986). Chemical properties of real and ideal glass surfaces. (In) J. McCauley, W. Volker (Eds.), *Materials characterization for systems performance and reliability* (pp. 127–148). New York & London: Plenum Press.
21. Perkins, W. T., Pearce, N. G. (1995). Mineral microanalysis 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.
22. Pollak, Z. (2010). Korozja hydrolytyczna szkła płaskiego. *Świat Szkła*, 11, 44–46.
23. Shelby, J. E., Vitko Jr., J. (1980). Surface characterization of weathered low-iron float glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 38&39(2), 631–636.
24. 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.
25. Synder, H. M. (1989). Cold-end coatings in glass container manufacture. Technical article, *Commercial Glass Manufacturing and Applications Symposium*, paper no. 2-SVII-89C presented on 42nd Pacific Coast Regional Meeting/Ceramic Science and Technology Congress of the American Ceramic Society, Anaheim, 1.11.1989.
26. Šmit, Ž., Janssens, K., Bulska, E., Wagner, B., Kos, M., Lazar, I. (2005). Trace element fingerprinting of façon-de-Venice glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 239, 94–99.
27. Townsend, P. D., Can, N., Chandler, P. J., Farmery, B. W., Lopez-Herederro, R., Peto, A., Salvin, L., Underdown, D., Yang, B. (1998). Comparisons of tin depth profile analyses in float glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 223, 73–85.
28. 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.
29. 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 μ -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.
30. Trejos, T., Montero, S., Almirall, J. R. (2003). Analysis and comparison of glass fragments by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376, 1255–1264.

31. 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.
32. van Es, A., Wiarda, W., Hordijk, M., Alberink, I., Vergeer, P. (2017). Implementation and assessment of a likelihood ratio approach for the evaluation of LA-ICP-MS evidence in forensic glass analysis. *Science and Justice*, 57, 181–192.
33. Wilk, D., Bulska, E. (2017). 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. *Problems of Forensic Sciences*, 110, 111–137.
34. 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: Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych.
35. Zadora, G., Martyna, A., Ramos, D., Aitken, C. (2014). *Statistical analysis in forensic science. Evidential value of multivariate physicochemical data*. Chichester: Wiley.
36. Zadora, G., Neocleous, T. (2010). Evidential value of physicochemical data-comparison of methods of glass database creation. *Journal of Chemometrics*, 24, 367–378.
37. Ziemath, E. C. (1998). Degradation of the surface of a metasilicate glass due to atmosphere moisture. *Quamica Nova*, 21(3), 356–360.

Corresponding author

PhD, LLD Dariusz Wilk
Department of Criminalistics
Jagiellonian University in Krakow
ul. Olszewskiego 2
PL 31-007 Kraków
e-mail: dariusz.wilk@uj.edu.pl

ANALIZA SKŁADU PIERWIASTKOWEGO MIKROOKRUCHÓW SZKŁA METODĄ LA-ICP-MS. CZĘŚĆ 2. WARSTWY PRZYPOWIERZCHNIOWE W SZKLE OPAKOWANIOWYM

1. Wprowadzenie

Metoda spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej po ablacji laserowej (LA-ICP-MS) umożliwia wielopierwiastkową analizę różnych materiałów stałych obejmującą oznaczenie zarówno pierwiastków głównych (występujących w ilości powyżej 1%), dodatkowych (ubocznych, które określa się jako występujące w ilości poniżej 1% i powyżej 0,01%), jak i śladowych. Technika ICP-MS charakteryzuje się wysoką czułością, precyzją oraz niskimi granicami wykrywalności i oznaczalności. Zastosowanie mikropróbkowania za pomocą ablacji laserowej umożliwia prowadzenie bezpośrednich pomiarów, w zasadzie bez konieczności przygotowania próbki. LA-ICP-MS jest metodą mikroiniszczącą, gdyż w trakcie oddziaływania wiązki lasera z obiektem pobierana jest bardzo niewielka ilość materiału do analizy (od ok. 0,4 μg do 2 μg). Mała średnica wiązki lasera zapewnia stosunkowo dobrą rozdzielczość przestrzenną, co pozwala na prowadzenie pomiarów dla poszczególnych warstw badanego obiektu, w tym warstw przypowierzchniowych, w których zaszły zmiany korozyjne (Panighello, van Elteren, Orsega, Moretto, 2015; van Elteren i in., 2013).

Wyżej wymienione cechy powodują, że metoda LA-ICP-MS spełnia wymagania stawiane w przypadku prowadzenia badań mikrośladów kryminalistycznych. Aktualnie jest wykorzystywana w badaniach mikrookruchów szkła, jest także rozwijana do badań fragmentów powłok lakierowych oraz materiałów kryjących i papieru w różnego rodzaju dokumentach piśmienniczych (Orellana, Gálvez, Roldán, García-Ruiz, 2013). Badania przeprowadzone w ostatnich latach pozwoliły na określenie zasad i metodyki badań okruchów szkła metodą LA-ICP-MS dla celów sądowych (ASTM E2927-16; Smith, Trejos, Watling, Almirall, 2006; Trejos, Almirall, 2005; Trejos, Montero, Almirall, 2003; van Es, Wiarda, Hordijk, Alberink, Vergeer, 2017; Wilk, Bulska, 2017).

W związku z powyższym metoda LA-ICP-MS może być wykorzystana do badań składu pierwiastkowego, a szczególnie do oceny rozmieszczenia wybranych pierwiastków na powierzchni oraz w warstwach przypowierzchniowych szkła, co pozwala na pełniejszą charakterystykę badanych obiektów szklanych. Współcześnie tafle szklane stosowane w budownictwie oraz motoryzacji są najczęściej produkowane metodą *float*, a więc poprzez wylanie płynnego szkła z pieca do wanny z płynną cyną. Powierzchnia szkła *float*, a więc ta która stykała się

w czasie stygnięcia z cyną, różni się zarówno składem pierwiastkowym, jak i współczynnikiem załamania światła od powierzchni *niefloat*, czyli tej, która w czasie stygnięcia nie stykała się z płynną cyną. W konsekwencji powierzchnia *float* jest wzbogacona w cynę i ewentualnie inne pierwiastki obecne w płynnej cynie. Wzbogacenie w cynę powoduje, że powierzchnia *float* jest ponadto bardziej wytrzymała mechanicznie i mniej porowata od powierzchni *niefloat* (Shelby, Vitko, 1980). Grubość warstw przypowierzchniowych szkła wzbogaconych w cynę na powierzchni *float* szacowana jest na około 30 μm (Townsend i in., 1998), z tym że kolejne warstwy charakteryzuje duża niejednorodność w odniesieniu do składu pierwiastkowego. Badania tafli szklanych typu *float* wykazały ich niejednorodność (Benett, Kim, Curran, Coulson, Newton, 2003; Heydon, Dorn, Ruddell, Wolf, 2017) oraz lokalne defekty (Bange i in., 2001). Obszary o dużej zawartości cyny na powierzchni *float* mają zazwyczaj grubość jedynie do kilkuset nm. Na powierzchni *float* obserwowane są ponadto zjawiska (Frischat, 2002):

- „garbu cynowego”, tj. występowania obszarów o zwiększonej zawartości cyny w warstwie poniżej kilku μm od powierzchni szkła w obiektach o dużej zawartości Fe_2O_3 (>0,5% wag.),
- „mętnienia cynowego” tuż przy powierzchni szkła (<100 nm), które zachodzi w szkłe sodowo-wapniowym o niewielkiej zawartości Fe_2O_3 (<0,13% wag.).

W wyniku kontaminacji w trakcie produkcji niewielkie obszary o zwiększonej zawartości cyny mogą pojawić się również na powierzchni *niefloat* (Bange i in., 2001).

Niejednorodne rozmieszczenie wybranych pierwiastków obserwuje się również w przypadku opakowań szklanych. Obecnie opakowania są najczęściej produkowane metodą wydmuchiwania. Kropla masy szklanej jest wprowadzana do tzw. przedformy i po wstępnym ukształtowaniu „bańki” jest rozdmuchiwana sprężonym powietrzem. Po uformowaniu pożądanego kształtu następuje jego utrwalenie przez schłodzenie silnym strumieniem chłodnego powietrza. Formy do wydmuchiwania są najczęściej wykonane ze stopu żeliwa z dodatkiem molibdenu. Podobnie jak w taflach szklanych *float*, warstwy przypowierzchniowe znajdujące się na zewnątrz opakowania, a więc stykające się w procesie wydmuchiwania z formą, różnią się składem pierwiastkowym oraz współczynnikiem załamania światła od powierzchni wewnątrz opakowania. Warto podkreślić, że opakowania szklane są często uszlachetniane w celu polepszenia ich

parametrów mechanicznych (w szczególności w celu zwiększenia twardości i odporności na zadrapania) oraz nadania połysku. Uszlachetnianie na gorąco odbywa się w temperaturze 550–700°C zaraz po uformowaniu i utrwaleniu opakowania, a więc jeszcze przed procesem odprężenia, i polega na pokryciu szkła substancją (m.in. chlorkiem cyny(IV) lub trichlorkiem mono-n-butylocyny; Czarnacki, Wasylak, 2012). Substancje te tworzą film o grubości około 10–15 nm, który w wystarczającym stopniu zabezpiecza powierzchnię opakowań szklanych przed zarysowaniem (Bhargava, Wang, Wood, Higginbotham, Gentle, 2000). Z kolei uszlachetnianie na zimno przebiega w temperaturze około 100°C już po odprężeniu szkła i polega na pokryciu powierzchni szkła kwasem oleinowym lub wodnymi dyspersjami wosków polietylenowych (Synder, 1989).

Mimo że szkło jest materiałem względnie wytrzymałym i trwałym, to jednak warstwy przypowierzchniowe szkła są czułe na wilgoć oraz kwasowe lub zasadowe środowisko chemiczne. Zmiana składu chemicznego szkła pod wpływem kontaktu z roztworami wodnymi jest zależna od wartości pH. Przy $\text{pH} < 9$ dochodzi do korozji hydrolytycznej (kwasowej), tj. hydrolizy krzemianów, i do wymywania jonów metali alkalicznych ze struktury szkła (ługowania szkła). W efekcie warstwy podpowierzchniowe szkła mogą być zubożone w alkalia (potas, sód, wapń), a na powierzchni szkła tworzy się warstwa zawierająca jony OH^- i inne składniki wymyte z wnętrza szkła. W dłuższej perspektywie na powierzchni może wytworzyć się żel kwasu krzemowego i stwardniała skorupa z kryształów alkalicznych soli (węglanów, siarczanów). Z kolei korozja zasadowa, która zachodzi przy $\text{pH} > 9$, polega na reakcji jonów hydroksylowych z siecią szkła, co prowadzi do rozrywania wiązań mostkowych między jonami krzemu z powstaniem niemostrkującego jonu tlenowego. Jon ten powoduje dysocjację kolejnych cząsteczek wody, podwyższenie pH roztworu i przyspieszenie korozji. Efekty korozji szkła obserwuje się nie tylko dla szkła zabytkowego (Panighello i in., 2015; van Elteren i in., 2013), ale i również w szkłe współczesnym (Grochal, 2008; Pollak, 2009). Już po 7 dniach ekspozycji szkła *float* w wodzie, w temperaturze pokojowej, zaobserwowano wymycie sodu z przypowierzchniowej warstwy szkła o grubości około 40 nm (Bange i in., 2001).

Korozja szkła w atmosferze zawierającej wilgoć przebiega szybciej niż w wodzie, zwłaszcza gdy szkło jest zabrudzone. Niejednorodna struktura szkła wynikająca z obecności wtrąceń oraz zanieczyszczenia są głównymi przyczynami szybko postępującej korozji szkła w wilgotnym powietrzu. Istotne zmiany w składzie chemicznym oraz tworzenie się skorupy z alkalicznych soli na powierzchni szkła obserwuje się już po dobie przechowywania szkła w powietrzu o wilgotności względnej wynoszącej 95% (Bange i in., 2002). Ponadto w powietrzu

o dużej wilgotności względnej (100%) po kilku dniach ekspozycji na powierzchni szkła zaobserwowano obecność węglanów, które powstają w środowisku zasadowym i w obecności dwutlenku węgla znajdującego się w powietrzu (Ziemath, 1998).

Kinetyka i przebieg degradacji szkła zależą również od rodzaju powierzchni obiektu szklanego. Powierzchnia *float* jest bardziej odporna na wymywanie sodu ze szkła przez wodę w porównaniu do powierzchni *niefloat* (Pantano, 1986). Zwiększoną odporność powierzchni *float* zaobserwowano również dla szkła o niskiej zawartości żelaza przechowywanego w powietrzu o podwyższonej wilgotności względnej (98–100%). Po 4 tygodniach ekspozycji powierzchnia *float* nie uległa zmianom, natomiast na powierzchni *niefloat* zaobserwowano odpryski i uszkodzenia (Shelby, Vitko, 1980). Stwierdzono jednak, że obecność wody powoduje wymywanie cyny z powierzchni *float* (Bange i in., 2001).

W wyniku opisanych wyżej procesów produkcji szkła i zjawisk korozji warstwy przypowierzchniowe w tafłach szklanych *float* i opakowaniach szklanych mogą różnić się od warstw wewnętrznych składem pierwiastkowym i współczynnikiem załamania światła. Niejednorodność szkła powinna być brana pod uwagę zarówno w trakcie pomiarów (Trejos, Almirall, 2005; Trejos i in., 2003), jak i przy interpretacji wyników analiz (Curran, Hicks, Buckleton, 2000; Trejos i in., 2013; Zadora, Neocleous, 2010; Zadora, Martyna, Ramos, Aitken, 2014). Nieuwzględnienie zmienności wewnętrznoobiektywnej może być powodem błędów w trakcie interpretacji wyników. W szczególności może to doprowadzić do błędu fałszywie negatywnego, czyli uznania, że okruczek szkła pobrane od podejrzanego (materiał dowodowy) i zabezpieczone na miejscu zdarzenia (materiał porównawczy) pochodzą z różnych obiektów, mimo że w rzeczywistości stanowiły jeden obiekt.

Kwestia niejednorodności szkła jest kluczowa w badaniach prowadzonych metodą LA-ICP-MS, w których analizy są prowadzone dla bardzo małego obszaru (zazwyczaj o średnicy około kilkudziesięciu μm). W związku z tym fundamentalne znaczenie ma odpowiednie pobieranie próbek, tak aby wyznaczony skład pierwiastkowy był reprezentatywny dla obiektu. Sugerowane jest mikropróbkowanie dla co najmniej pięciu losowo pobranych okruczków z różnych części tafli szklanej lub opakowania szklanego (ASTM E2927-16; Trejos, Almirall, 2005). Ponadto wskazane jest unikanie analiz warstw przypowierzchniowych z powierzchni *float* – najczęściej zaleca się, aby pomiary tafli szklanych prowadzić dla względnie świeżych powierzchni uzyskanych w wyniku rozbicia okruczka (Trejos, Almirall, 2005; Trejos i in., 2013).

Mimo tych zaleceń metodycznych wydaje się, że dane o występowaniu i składzie warstw przypowierzchniowych okruczków szkła mogą być wykorzystane jako

dodatkowe informacje w celu zwiększenia wartości dowodowej wyników analiz za pomocą metody LA-ICP-MS. Procedura badawcza okruszków szkła powinna zatem uwzględniać zarówno wyznaczenie składu pierwiastkowego reprezentatywnego dla obiektu (analiza składu chemicznego w objętości próbki, z ang. *bulk analysis*), jak i warstw przypowierzchniowych. Takie podejście może być zastosowane wyłącznie w przypadku, gdy zostanie stwierdzone podobieństwo składu pierwiastkowego „w objętości próbki” materiału dowodowego i materiału porównawczego oraz zostaną wykryte i scharakteryzowane warstwy przypowierzchniowe w okruskach szkła ujawnionych i zabezpieczonych u podejrzanego (tj. w materiale dowodowym). Nie zawsze jest to możliwe, ponieważ okruszki szkła przenoszone na ubranie sprawcy z rozbitej szyby mają niewielkie rozmiary – poniżej 0,5 mm (Zadora i in., 2014), a najczęściej: 0,1–0,2 mm (Brożek-Mucha, 2009). Ponadto informacje o składzie pierwiastkowym warstw przypowierzchniowych mogą mieć pozytywny wpływ na wartość dowodową składu pierwiastkowego szkła jedynie, gdy warstwy przypowierzchniowe:

- różnią się składem pierwiastkowym od wnętrza obiektu (wtedy zawartości poszczególnych składników w takich warstwach mogą być traktowane jako dodatkowe zmienne w analizie porównawczej);
- mają taki sam skład pierwiastkowy (tj. charakteryzują się niewielką zmiennością) w różnych miejscach danego obiektu;
- są trwałe, a więc ich skład pierwiastkowy nie zmienia się przynajmniej w trakcie przechowywania próbek w normalnych warunkach;
- występują jedynie w niektórych obiektach w populacji lub ich skład chemiczny jest rzadki w populacji obiektów, tj. nie jest typowy w porównaniu do innych obiektów szklanych.

Z tego względu celem badań było określenie niejednorodności (zmienności wewnątrzobektowej) oraz oszacowanie rzadkości występowania w populacji obiektów szkła opakowaniowego w zakresie składu pierwiastkowego warstw przypowierzchniowych. Zweryfikowano przy tym trwałość warstw przypowierzchniowych w obiektach szkła opakowaniowego przechowywanych w różnych warunkach otoczenia (w wodzie, w powietrzu o wysokiej wilgotności względnej oraz środowisku kwaśnym).

2. Materiały i metody

Badania przeprowadzono dla próbek pobranych z 40 obiektów szkła opakowaniowego (bezbarwnych butelek i słoików oraz butelek brązowych i zielonych). Ponadto pobrano próbki z 4 różnych miejsc bezbarwnego słoika (dna, środkowej i górnej części oraz gwintu) w celu zba-

dania niejednorodności. Dla celów porównawczych grupę próbek szkła opakowaniowego uzupełniono o próbki szkła *float* z szyby okiennej. W celu oznaczenia składu pierwiastkowego warstw przypowierzchniowych przygotowano petrograficzne próbki (zgłady) okruszków szkła poprzez umieszczenie okruszku szkła w żywicy epoksydowej (Araldite 2020) i polerowanie papierem ściernym. Pomiaru mające na celu zbadanie zmian korozyjnych w warstwach przypowierzchniowych przeprowadzono dla serii próbek szkła opakowaniowego umieszczonych w 100% wilgotności względnej, wodzie destylowanej oraz roztworze kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm³. Jako materiał odniesienia zastosowano szkło NIST 610 (Jochum i in., 2011).

Skład pierwiastkowy poszczególnych warstw w próbkach szkła oznaczono za pomocą spektrometru mas NexION 300D (Perkin Elmer SCIEX, Canada) sprzężonego z systemem do ablacji laserowej LSX-213 (Teledyne Cetac Technologies, USA) z laserem o długości fali wynoszącej 213 nm. Jako gazu nośnego użyto argonu. Szczegółowe parametry pomiarowe zestawiono w tabeli 1. Ablację punktową prowadzono dla obszarów skupienia wiązki lasera o średnicy 100 µm i częstotliwości impulsów lasera równej 20 Hz. Ablację liniową przeprowadzono dla wybranych obszarów próbek przy średnicy wiązki lasera 25 µm lub 100 µm, częstotliwości 20 Hz i szybkości przesuwania wiązki lasera 1 µm s⁻¹. Pomiaru 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).

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Warstwy przypowierzchniowe w szkle opakowaniowym i *float*

Ablacja laserowa w połączeniu z ICP-MS umożliwia oznaczenie składu pierwiastkowego różnych obszarów i warstw w szkle poprzez sukcesywne pobieranie kolejnych porcji materiału z jednego miejsca próbki od powierzchni w głąb materiału (ablacja punktowa) lub podczas stopniowego przesuwania wiązki lasera wzdłuż linii na powierzchni obiektu (ablacja liniowa). Na rysunku 1, 4–7 oraz w tabeli 2 zestawiono wyniki analiz składu pierwiastkowego warstw przypowierzchniowych oraz wewnętrznych w wybranych próbkach szkła typu *float* oraz bezbarwnego, zielonego i brązowego szkła opakowaniowego.

Już proste porównanie wyników badań wskazuje, że warstwy przypowierzchniowe różnią się składem pierwiastkowym od warstw wewnętrznych. W przykładowej próbce szkła typu *float* (rys. 1, tabela 2) zgodnie z oczekiwaniem zaobserwowano dużą zawartość SnO₂ na powierzchni *float*, co jest związane z dyfuzją cyny do szkła w trakcie jego wylewania na płynną cynę. Ablacja punktowa w metodzie LA-ICP-MS pozwala na uzyskanie wyników z dużą rozdzielczością przestrzenną, ponieważ w trakcie pojedynczego impulsu lasera pobierana jest warstwa o grubości około 0,1 μm (Panighello i in., 2015; van Elteren i in., 2013). Stosując ablację punktową, można scharakteryzować strukturę warstwową petrograficznych próbek szkła z wyższą rozdzielczością (rys. 1b) niż w przypadku ablacji liniowej, w trakcie której wiązka promieniowania laserowego może być przesuwana z szybkością wynoszącą co najmniej 1 μm/s (rys. 1a). Wyniki pomiarów przeprowadzonych dla szkła *float* z zastosowaniem ablacji punktowej wskazują, że zawartość SnO₂ zmniejsza się w przekroju próbki, tj. od powierzchni do wnętrza, co obrazują zmiany w intensywności sygnału analitycznego na rys. 1b. Zawartość SnO₂ jest bardzo duża jedynie w warstwach przypowierzchniowych na powierzchni *float*, gdzie znajduje się tzw. garb cynowy (Frischat, 2002), a we wnętrzu szkła wynosi jedynie około 30 ppm (tabela 2).

Ocenę istotności różnic składu pierwiastkowego warstw w szkłe *float* przeprowadzono w oparciu o testy *t*-Studenta, w których porównywano wartości średnie zawartości poszczególnych pierwiastków oznaczonych w warstwach wewnętrznych i warstwach przypowierzchniowych na powierzchni *float*. Obliczone wartości prawdopodobieństwa istotności *p* (wyniki zestawiono w tabeli 2) wskazują, że warstwy przypowierzchniowe na powierzchni *float* istotnie (przy założonym poziomie istotności $\alpha = 0,05$) różnią się zawartością niektórych składników śladowych (TiO₂, CuO, SnO₂, SrO₂, ZrO₂, BaO, HfO₂, PbO), jak i większością głównych składników (z wyjątkiem NaO i K₂O) od warstw wewnętrznych.

Zróznicowanie poszczególnych warstw pod względem składu chemicznego zaobserwowano również w próbkach szkła opakowaniowego. Dane dla kilku wybranych próbek przedstawiono w tabeli 2. Dodatkowo na rysunku 2 zestawiono wartości prawdopodobieństwa istotności *p* dla kilku wybranych próbek szkła opakowaniowego obliczone w teście *t*-Studenta, w którym porównywano wartości średnie zawartości poszczególnych pierwiastków oznaczonych w warstwach wewnętrznych i warstwach przypowierzchniowych na zewnątrz opakowania. Wyniki wskazują, że zawartość większości składników głównych lub dodatkowych (z wyjątkiem Na₂O i K₂O) oraz niektórych składników śladowych (w szczególności TiO₂, CuO, SrO, ZrO₂, SnO₂, BaO, La₂O₃, HfO₂, PbO) w warstwach przypowierzchniowych znajdujących się na zewnątrz opakowania jest istotnie (przy

założonym poziomie istotności $\alpha = 0,05$) większa w stosunku do warstw wewnętrznych. Uśredniona zawartość SnO₂ w warstwach przypowierzchniowych jest przy tym najbardziej zróżnicowana (zakres od 11 do 2613 ppm) w grupie zbadanych próbek. Wyniki uzyskane przy zastosowaniu ablacji punktowej wskazują, że warstwy te mają grubość od około 10 do 30 μm (rys. 4b, 7b). Niemniej jednak duży efekt frakcjonowania występujący na początku ablacji punktowej (González, Fernández, Mao, Russo, 2004) utrudnia dokładne określenie grubości warstw przypowierzchniowych. Warto dodać, że zawartości ZrO₂ i HfO₂ są ze sobą skorelowane (rys. 3). Pierwiastki te są naturalnym zanieczyszczeniem piasku i żwiru, co jest wykorzystywane w badaniach proveniencji szkła zabytkowego (Šmit i in., 2005). Ich źródłem w szkłe mogą być również fragmenty cegieł, które stanowią konstrukcję pieca szklarskiego i w trakcie produkcji mogły zanieczyścić płynne szkło (May i Watling, 2009).

Warstwy przypowierzchniowe w szkłe opakowaniowym pobranym z bezbarwnej butelki charakteryzują się większą zawartością m.in. SnO₂, SrO i ZnO₂ i mniejszą zawartością Fe₂O₃ w stosunku do wnętrza próbki (rys. 4; tabela 2). Podobnie, w próbce pobranej z bezbarwnego słoika, warstwy przypowierzchniowe zawierają większe ilości SnO₂, SnO, ZrO₂ oraz dodatkowo – HfO₂ (rys. 5, tabela 2). W warstwach przypowierzchniowych w próbce pobranej z zielonej butelki zaobserwowano podobne różnice w składzie pierwiastkowym, przy czym Fe₂O₃ jest jednorodnym składnikiem i jego zawartość jest duża zarówno w warstwach przypowierzchniowych, jak i we wnętrzu próbki (tabela 2, rys. 6).

W próbce pobranej z brązowej butelki zaobserwowano bardziej złożony i specyficzny układ warstw. W warstwach przypowierzchniowych zawartość SnO₂, ZrO₂, HfO₂ i CuO jest większa w stosunku do warstw wewnętrznych (tabela 2, rys. 7a), przy czym uśredniona zawartość SnO₂ w warstwach przypowierzchniowych jest niewielka. Wyniki pomiarów uzyskanych z zastosowaniem ablacji punktowej wskazują, że warstwa wzbogacona w wyżej wymienione składniki występuje dopiero w obszarze około 50 μm pod powierzchnią (rys. 7b). W innych analizowanych próbkach szkła opakowaniowego nie ujawniono podobnej struktury warstw.

Wykrycie zwiększonej zawartości SnO₂ na powierzchni szkła umożliwia identyfikację warstw przypowierzchniowych związanych z procesem uszlachetniania na gorąco opakowań szklanych, jeżeli producent zastosował środki zawierające cynę (np. odmiany butylocyny). Metoda LA-ICP-MS umożliwia wykrycie i scharakteryzowanie takich warstw nawet gdy w trakcie produkcji na powierzchnię szkła naniesiono niewielką ilość substancji uszlachetniającej. Na rysunku 8 przedstawiono granice wykrywalności i oznaczalności dla poszczególnych składników w trakcie pomiarów metodą LA-ICP-MS z wykorzystaniem ablacji liniowej. Wartości granic wy-

krywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) obliczono zgodnie ze wzorami (Perkins, Pearce, 1995):

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

$$LOQ = 10 \times (2I_{B_x})^{1/2} \times \frac{C_{RM_x}}{I_{RM_x}},$$

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 w trakcie analiz próbki materiału odniesienia NIST 610 szacunkowa granica wykrywalności SnO₂ wynosi 0,16 ppm, SrO – 0,03 ppm, a SnO₂ – 0,07 ppm.

3.2. Ocena niejednorodności warstw przypowierzchniowych i wewnętrznych w szkle opakowaniowym

Dotychczasowe badania nad rozmieszczeniem poszczególnych pierwiastków w szkle pobranym z zielonych butelek wykazały brak istotnych różnic w składzie pierwiastkowym dla poszczególnych fragmentów pobranych z jednego obiektu, co zapobiega błędnej identyfikacji okruszków szkła ze względu na niejednorodność szkła (May, Watling, 2009). Niemniej jednak ze względu na naturalną niejednorodność obiektów szklanych, w tym szkła butelkowego, zalecane jest pobieranie próbek do badań z różnych miejsc w obiekcie (Trejos, Almirall, 2005; Trejos i in., 2013).

W celu określenia zmienności wewnątrzobektowej szkła opakowaniowego pobrano z bezbarwnego słoika okruszki szkła z czterech miejsc. Wyniki pomiarów ilościowych, przy zastosowaniu ablacji liniowej, dla poszczególnych fragmentów szkła zestawiono w tabeli 3. We wszystkich fragmentach słoika warstwy przypowierzchniowe wzbogacone w SnO₂ występują jedynie na zewnętrznej powierzchni opakowania. Sytuacja jest podobna również w próbkach pobranych z okolic gwintu, a mogłoby się wydawać, że odczynnik uszlachetniający szkło mógłby dotrzeć również do wewnętrznej strony słoika.

Za pomocą testu *t*-Studenta obliczono wartości prawdopodobieństwa istotności *p* podczas porównywania wartości średnich zawartości poszczególnych pierwiastków oznaczonych w warstwach wewnętrznych i warstwach przypowierzchniowych znajdujących się na zewnątrz opakowania (wyniki zestawiono w tabeli 3). Wartości *p* wskazują, że dla wszystkich pobranych fragmentów warstwy przypowierzchniowe na zewnątrz opakowania istotnie (przy założonym poziomie istotności $\alpha = 0,05$) różnią się zawartością składników śladowych

(SnO₂, SrO₂, ZrO₂, BaO i TiO₂), jak i głównych składników (CaO, Al₂O₃, MgO, SiO₂) od warstw wewnętrznych.

Ocenę, czy wartości średnie zawartości poszczególnych składników szkła w warstwach przypowierzchniowych oraz wewnętrznych w czterech fragmentach słoika są jednakowe, na określonym poziomie istotności ($\alpha = 0,05$), przeprowadzono na podstawie analizy wariancji (ANOVA – z ang. *Analysis of Variance*). W testowanej hipotezie zerowej (H_0) założono, że nie ma różnic w wartościach średnich odpowiednio w warstwach przypowierzchniowych i wewnętrznych pomiędzy poszczególnymi fragmentami opakowania szklanego. Obliczenia przeprowadzono przy użyciu Analysis ToolPak w Microsoft Excel (Microsoft, USA). Wartości *p* wskazują, że większość składników (z wyjątkiem K₂O i SnO₂) w warstwach wewnętrznych ma podobną zawartość we wszystkich fragmentach słoika (tabela 3). Również warstwy przypowierzchniowe, bez względu na miejsce pobrania próbki, są zasadniczo jednorodne. Dla większości składników głównych (z wyjątkiem Al₂O₃) nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej, ponieważ wartości $p > \alpha$. Natomiast w przypadku składników śladowych nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej dla SnO₂ i PbO. Dodatkowo pewne różnice można zaobserwować w grubości warstw przypowierzchniowych (rys. 9). Warstwy przypowierzchniowe w gwincie oraz górnej części słoika charakteryzują się bowiem mniejszą grubością oraz mniejszą zawartością SnO₂.

Powyższe wyniki obliczeń wskazują, że niejednorodność szkła opakowaniowego jest związana przede wszystkim z różnicami pomiędzy składem pierwiastkowym warstw wewnętrznych i przypowierzchniowych. Natomiast skład pierwiastkowy poszczególnych warstw w różnych miejscach opakowania szklanego jest podobny, przy czym trzeba podkreślić, że również charakteryzuje się on pewną zmiennością, co jest nieodłączną cechą wyników badań prowadzonych metodami fizykochemicznymi. Kluczowy składnik warstw przypowierzchniowych (SnO₂) w szkle opakowaniowym jest zasadniczo równomiernie rozmieszczony w różnych fragmentach obiektu, mimo że nie jest składnikiem płynnej masy szklanej. Można to wyjaśnić automatyzacją procesu uszlachetniania szkła w trakcie produkcji szkła opakowaniowego. Warto dodać, że w opisanych pomiarach mikropróbkowanie prowadzono przy zastosowaniu ablacji liniowej (średnica obszaru, na którym skupiano promieniowanie lasera, wynosiła 100 μm; częstotliwość impulsów lasera wynosiła 20 Hz), w którym wiązkę lasera przesuвано z szybkością 1 μm/s. Stąd też wyniki analiz odnoszą się do średniej zawartości poszczególnych składników w warstwach przypowierzchniowych.

Zatem zmienność wewnątrzobektowa szkła objawia się głównie w jego przekroju i jest związana z obecnością warstw przypowierzchniowych. Potwierdzają to również poziomy wariancji dla poszczególnych analizów obliczo-

ne dla wszystkich próbek pobranych z jednego słoika (tabela 4). Dane przedstawiono w postaci logarytmu zawartości pierwiastka znormalizowanego do zawartości tlenu w próbce (Zadora i in., 2014). Największe zróżnicowanie obserwuje się dla danych uwzględniających zarówno skład warstw przypowierzchniowych, jak i wnętrza. Dość należy, że zróżnicowanie warstw przypowierzchniowych w próbkach jest większe niż zróżnicowanie warstw wewnątrz obiektu.

Różnice w składzie pierwiastkowym warstwy przypowierzchniowej i wnętrza próbki są duże i mogą prowadzić do popełnienia błędów w analizie porównawczej mikrookruszków szkła. W celu sprawdzenia, czy taka niejednorodność szkła prowadzi do popełnienia błędu typu I w przypadku porównywania oznaczeń analitów dla warstwy przypowierzchniowej i wnętrza próbki, przeprowadzono test T^2 Hotellinga przy użyciu oprogramowania R (www.r-project.org). W podejściu dwuetapowym (klasycznym), opierającym się na testach istotności, 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). Natomiast w przypadku stwierdzenia takiego podobieństwa na założonym poziomie istotności konieczne jest przeprowadzenie drugiego etapu analizy, polegającego na szacowaniu częstości występowania cech w populacji generalnej danego rodzaju próbek. Pominięcie drugiego etapu uniemożliwia oszacowanie wartości dowodowej śladu.

Wyniki testu T^2 Hotellinga dla porównań składu pierwiastkowego warstwy przypowierzchniowej i wnętrza dla wybranego fragmentu obiektu przedstawiono w tabeli 5. W teście weryfikowano hipotezę zerową, iż wektory średnich wartości wybranych cech warstw przypowierzchniowych i wewnętrznych są sobie równe ($H_0: (\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_K, \mu_{Ca}, \mu_{Zr}, \mu_{Sn})_{\text{warstwy wewnętrzne}} = (\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_K, \mu_{Ca}, \mu_{Zr}, \mu_{Sn})_{\text{warstwy przypowierzchniowe}}$). Ponieważ skład pierwiastkowy wyznaczono dla jednej próbki z konkretnego fragmentu opakowania szklanego, należało przyjąć, że hipoteza zerowa jest prawdziwa. Obliczona wartość prawdopodobieństwa p dla porównania składu pierwiastkowego warstw przypowierzchniowych i warstwy wewnętrznej w jednym z wybranych fragmentów słoika (w gwincie) jest niższa od założonego poziomu wartości p (tj. 0,05), co pozwala na odrzucenie hipotezy zerowej. Wskazuje to, że w trakcie takiego porównania popełniany jest błąd typu I.

Test T^2 Hotellinga przeprowadzono również dla porównań składu pierwiastkowego warstw wewnętrznych próbek pobranych z różnych fragmentów opakowania szklanego. W trakcie testu weryfikowano hipotezę zerową, iż wektory średnich wartości wybranych cech warstw wewnętrznych z różnych fragmentów jednego obiektu są sobie równe ($H_0: (\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_K, \mu_{Ca}, \mu_{Zr}, \mu_{Sn})_{\text{fragment1}} = (\mu_{Na}, \mu_{Mg}, \mu_{Al}, \mu_{Si}, \mu_K, \mu_{Ca}, \mu_{Zr}, \mu_{Sn})_{\text{fragment2}}$).

Zatem hipoteza zerowa nie powinna być odrzucona w przypadku porównań składu pierwiastkowego materiałów jednorodnych. Wyniki dla kilku wybranych fragmentów przedstawiono w tabeli 5. Obliczone wartości prawdopodobieństwa p są wyższe od założonego poziomu wartości p (tj. 0,05), co wskazuje, że nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej. Potwierdza to relatywnie dużą jednorodność składu pierwiastkowego warstw wewnętrznych opakowania szklanego.

3.3. Zmiany korozyjne w warstwach przypowierzchniowych szkła opakowaniowego

Warstwy przypowierzchniowe w opakowaniach szklanych są szczególnie narażone na korozję, ponieważ przynajmniej jedna powierzchnia jest przez dłuższy czas eksponowana na kontakt z materiałami wilgotnymi, które są przechowywane w opakowaniu. Charakter zmian korozyjnych w warstwach przypowierzchniowych w szkłe opakowaniowym zbadano poprzez porównanie wyników analiz dla kolejnych ablacji liniowych przeprowadzonych w tym samym obszarze próbki.

Na rysunku 10 zestawiono wyniki analiz dla kolejnych ablacji liniowych przeprowadzonych dla próbki pobranej z wewnętrznej strony opakowania oraz próbki pobranej z tego samego obiektu, w której uzyskano świeże powierzchnie poprzez polerowanie papierem ściernym. Założono, że świeża powierzchnia próbki pobranej z wnętrza obiektu odzwierciedla skład chemiczny szkła opakowaniowego bez zmian korozyjnych, zanieczyszczeń oraz substancji uszlachetniających. Jednorodność takiej próbki potwierdzają wyniki pomiarów, ponieważ stosunki zawartości dla pierwszej i trzeciej ablacji (1LA/3LA) są równe jedności (rys. 10). Taka modelowa próbka została umieszczona przez 1 miesiąc w 100% wilgotności względnej w celu określenia charakteru zmian w składzie chemicznym szkła na skutek korozji w wilgotnym otoczeniu. Zaobserwowano podobne różnice w stosunkach zawartości składników dla pierwszej i trzeciej ablacji (1LA/3LA) w warstwach przypowierzchniowych w próbce pobranej z wewnętrznej strony opakowania oraz w świeżych warstwach próbki modelowej umieszczonej w środowisku wilgotnym (rys. 10). Mniejsze zawartości Na_2O i K_2O oraz większe zawartości MgO i Al_2O_3 w warstwach przypowierzchniowych w próbce pobranej z wewnętrznej strony opakowania wynikają zatem z procesów korozji, które zaszły w trakcie przechowywania napoju w opakowaniu. Badania potwierdzają zatem zmiany korozyjne w warstwach przypowierzchniowych we wnętrzu opakowania na skutek przechowywania w nich materiałów, co jest zgodne z literaturą (Grochal, 2008).

Zaobserwowano, że warstwy przypowierzchniowe znajdujące się na zewnątrz opakowania ulegają zmianom korozyjnym na skutek działania wilgoci, wody oraz sro-

dowiska kwasowego. Stosunki zawartości składników dla pierwszej i trzeciej ablacji (1LA/3LA) wskazują, że zawartość Na_2O i K_2O jest większa w warstwach przypowierzchniowych w próbkę, która była przechowywana w środowisku obojętnym i bez dostępu do wilgoci, w porównaniu do warstwy z wnętrza próbki (rys. 11). Ww. składniki alkaliczne są podatne na korozję, ponieważ ich zawartość w warstwach przypowierzchniowych zmniejszyła się na skutek działania wilgoci, wody i środowiska kwasowego. Potwierdzają to mniejsze wartości stosunków zawartości tych składników dla pierwszej i trzeciej ablacji (rys. 11). Procesy korozyjne prowadzą również do obniżenia zawartości SnO_2 i CuO w warstwach przypowierzchniowych. Warto jednak podkreślić, że nawet długotrwałe działanie czynników korozyjnych nie powoduje całkowitego usunięcia tlenków cyny, miedzi, strontu, cyrkonu i hafnu (rys. 12).

Korozja może doprowadzić do zmian w składzie pierwiastkowym warstw przypowierzchniowych znajdujących na zewnątrz opakowania szklanego w takim stopniu, że podczas porównywania próbek pochodzących z jednego obiektu, z których w jednej doszło do zmian korozyjnych (np. na skutek oddziaływania wilgoci na próbkę dowodową znajdującą się na ubraniu podejrzanego), a w drugiej nie doszło do takich zmian, zostaną uznane za pochodzące z dwóch różnych źródeł. Taki błąd typu I może zostać popełniony w fazie porównywania dowodów w podejściu klasycznym, co kończy analizę porównawczą próbek (Aitken, 2006). W celu zbadania, czy zmiany korozyjne prowadzą do błędów typu I, przeprowadzono test T^2 Hotellinga. Przyjęto hipotezę zerową, w myśl której wektory średnich oznaczeń wybranych analitów w zewnętrznych warstwach przypowierzchniowych w próbkach poddawanych czynnikom korozyjnym i w próbce niepoddawanej korozji są statystycznie równe ($H_0: (\mu_{\text{Na}}, \mu_{\text{Mg}}, \mu_{\text{Al}}, \mu_{\text{Si}}, \mu_{\text{K}}, \mu_{\text{Ca}}, \mu_{\text{Zr}}, \mu_{\text{Sn}})_{\text{bez zmian korozyjnych}} = (\mu_{\text{Na}}, \mu_{\text{Mg}}, \mu_{\text{Al}}, \mu_{\text{Si}}, \mu_{\text{K}}, \mu_{\text{Ca}}, \mu_{\text{Zr}}, \mu_{\text{Sn}})_{\text{ze zmianami korozyjnymi}}$). Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 6. Obliczone wartości prawdopodobieństwa są niższe od założonego poziomu wartości p wynoszącego 0,05, a zatem hipotezę zerową należy odrzucić. Świadczy to tym, że w fazie porównywania dowodów zmiany korozyjne w warstwach przypowierzchniowych są istotne i wpływają na wyniki analiz porównawczych.

Jak już wspomniano wcześniej, czynniki korozyjne nie powodują całkowitego usunięcia charakterystycznych składników warstw przypowierzchniowych (np. tlenków cyny, miedzi, strontu, cyrkonu, hafnu). Dlatego też, uwzględniając wpływ ewentualnych zmian korozyjnych na zawartość składników w trakcie interpretacji wyników badań fizykochemicznych, można przyjąć bezpieczne podejście, w którym uwzględnia się jedynie informacje o wykryciu charakterystycznych składników w warstwach przypowierzchniowych w badanych próbkach. W takim podejściu nie wykorzystuje się informacji

o zawartości poszczególnych składników w warstwach przypowierzchniowych, a korzysta się jedynie z faktu ich wykrycia. Ponieważ granice wykrywalności dla większości pierwiastków w pomiarach metodą LA-ICP-MS są niskie (rys. 8), takie podejście powinno dostarczyć dodatkowych informacji, jeżeli warstwy przypowierzchniowe występują w obiekcie.

3.4. Rzadkość warstw przypowierzchniowych w populacji obiektów szkła opakowaniowego

Rzadkość (częstość) występowania cechy w populacji jest najważniejszym czynnikiem, który powinien być brany pod uwagę w trakcie interpretacji wyników badań fizykochemicznych (Zadora, 2015). We wszystkich obiektach szkła opakowaniowego opisanych w punktach 3.1 i 3.2 skład pierwiastkowy warstw przypowierzchniowych istotnie różnił się od warstw wewnętrznych, co w szczególności dotyczyło zawartości SnO_2 . Jednakże pomiary przeprowadzone metodą LA-ICP-MS dla grupy 40 obiektów szkła opakowaniowego wskazują, że występowanie filmu cyny na powierzchni szkła opakowaniowego nie jest cechą powszechną. Na rysunku 13 zestawiono liczebności obiektów, w których ujawniono zwiększoną zawartość SnO_2 w warstwach przypowierzchniowych w poszczególnych kategoriach szkła opakowaniowego.

Można zaobserwować, że warstwa SnO_2 została ujawniona we wszystkich słoikach oraz w większości butelek wykonanych z bezbarwnego szkła. Zatem wykrycie zwiększonej zawartości SnO_2 w warstwach przypowierzchniowych w materiale dowodowym i porównawczym stanowiącym bezbarwne szkło opakowaniowe nie będzie zwiększało wsparcia dla hipotezy o wspólnym źródle takich materiałów.

Z kolei w zielonych i brązowych butelkach zwiększona zawartość SnO_2 w warstwach przypowierzchniowych opakowania jest względnie rzadką cechą, charakterystyczną dla niewielu obiektów. Jest to zapewne związane z tym, że w trakcie produkcji butelek nie stosuje się powszechnie uszlachetniania szkła na gorąco związkami cyny. W praktyce stosuje się uszlachetnianie szkła na zimno z zastosowaniem substancji pochodzenia organicznego lub stosuje się inne substancje, np. tlenek glinu (Czarnacki, Wasylak, 2012). Można również przypuszczać, że w trakcie uszlachetniania na gorąco stosowane są niewielkie zawartości związków cyny, co powoduje, że jej stężenie w warstwach przypowierzchniowych jest poniżej granicy wykrywalności metody LA-ICP-MS (rys. 8). Powodem braku warstwy cyny na powierzchni opakowania może być również jej usunięcie w trakcie eksploatacji obiektu lub na skutek zmian korozyjnych. Dlatego też ujawnienie zwiększonej zawartości SnO_2 w warstwach przypowierzchniowych w materiale dowodowym i porównawczym stanowiącym szkło opakowa-

niowe barwy zielonej lub brązowej, dla których stwierdzono podobieństwo składu pierwiastkowego „w objętości próbki”, będzie dodatkowo wspierało hipotezę, że materiały te pochodzą z jednego obiektu.

Z kolei zawartość ZrO_2 w warstwach przypowierzchniowych była podwyższona w stosunku do warstw wewnętrznych jedynie w 9 obiektach szklanych, w tym: w 2 słoikach, 5 butelkach bezbarwnych oraz 1 butelce zielonej i 1 butelce brązowej. Zatem jest to cecha rzadsza w populacji obiektów w porównaniu do filmu SnO_2 . Wykrycie podwyższonej zawartości ZrO_2 w warstwach przypowierzchniowych ma szczególne znaczenie w bezbarwnych opakowaniach szklanych, w których powłoka SnO_2 jest cechą często obserwowaną.

4. Wnioski

Opisane w pracy wyniki badań wskazują, że wykrycie i scharakteryzowanie warstw przypowierzchniowych (warstw znajdujących się na zewnątrz opakowania szklanego) w okruchach szkła może być przydatną cechą w analizie porównawczej. Ze względu na niewielkie wymiary mikrookruchów szkła nie zawsze będzie możliwe zidentyfikowanie takich warstw w materiale dowodowym. Niemniej jednak, ze względu na niskie granice wykrywalności, metoda LA-ICP-MS umożliwia wykrycie takich warstw nawet gdy w trakcie produkcji na powierzchnię szkła opakowaniowego naniesiono niewielką ilość substancji uszlachetniającej. Informacja o składzie pierwiastkowym warstw przypowierzchniowych powinna być traktowana wyłącznie jako cecha dodatkowa, która może uzupełnić informacje o składzie pierwiastkowych reprezentatywnym dla obiektu (tzw. skład chemiczny w objętości próbki) i może zwiększyć wartość dowodową wyników analiz fizykochemicznych okruchów szkła.

Zmienność międzyobiektoowa warstw przypowierzchniowych jest znaczna i dotyczy zasadniczo zawartości kilku składników śladowych: SnO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Fe_2O_3 i CuO . Charakterystyczne warstwy przypowierzchniowe nie zawsze występują bezpośrednio na powierzchni obiektu. W jednej próbce ujawniono bowiem, że warstwy wzbogacone w SnO_2 , ZrO_2 , HfO_2 i CuO znajdują się w odległości około 50 μm od powierzchni próbki. Taki układ warstw w szkłe jest nietypowy. Natomiast niejednorodność szkła jest związana głównie z różnicami w składzie pierwiastkowym warstw wewnętrznych i przypowierzchniowych. Z kolei skład pierwiastkowy poszczególnych warstw w różnych miejscach opakowania szklanego jest podobny.

Wilgoć, woda, a szczególnie środowisko kwasowe prowadzą do zmian w składzie pierwiastkowym warstw przypowierzchniowych. Zmiany korozyjne wpływają przede wszystkim na zawartość składników alkalicz-

nych, tj. Na_2O i K_2O . W warstwach przypowierzchniowych zmniejsza się również na skutek korozji zawartość składników charakterystycznych (m.in. SnO_2 i CuO), ale nawet po długotrwałym działaniu czynników korozyjnych możliwe jest ich oznaczenie metodą LA-ICP-MS. Co istotne, zmiany korozyjne w ujęciu ilościowym mogą generować błędy typu I. Dlatego też w trakcie interpretacji wyników badań fizykochemicznych wskazane jest, aby uwzględniać jedynie informacje o wykryciu charakterystycznych składników w warstwach przypowierzchniowych w badanych próbkach, a tym samym nie wykorzystywać wprost informacji o zawartości poszczególnych składników w warstwach przypowierzchniowych.

Film SnO_2 występował w warstwach przypowierzchniowych we wszystkich zbadanych słoikach oraz w większości butelek wykonanych z bezbarwnego szkła. W związku z tym ujawnienie zwiększonej zawartości SnO_2 w warstwach przypowierzchniowych w szkłe bezbarwnym nie będzie dodatkowo zwiększało wsparcia dla hipotezy o wspólnym pochodzeniu porównywanych próbek. Natomiast podwyższona zawartość ZrO_2 w warstwach przypowierzchniowych jest cechą rzadszą i jest bardziej istotna z punktu widzenia interpretacji wyników analiz. Z kolei w zielonych i brązowych butelkach zwiększona zawartość SnO_2 w warstwach przypowierzchniowych opakowania jest cechą rzadką.

Informacja o częstości występowania cechy w populacji generalnej jest najważniejszym czynnikiem, który należy brać pod uwagę w interpretacji danych w ekspertyzie sądowej, pozwala on na szacowanie siły wsparcia określonych hipotez. W celu określenia rzeczywistego wpływu informacji o składzie warstw przypowierzchniowych na wartość dowodową konieczne jest zastosowanie odpowiednich modeli statystycznych (Zadora i in., 2014; Zadora, 2015; van Es i in., 2017). Mimo możliwości redukcji wymiarowości bazy danych (m.in. Aitken, Lucy, 2004; Zadora i in., 2014) przeprowadzenie obliczeń uwzględniających skład pierwiastkowy szkła „w objętości próbki” i skład warstw przypowierzchniowych wymaga posiadania znacznie obszerniejszej bazy danych. W badaniach składu pierwiastkowego okruchów szkła metodą LA-ICP-MS zgodnie z normą ASTM E2927-16 uzyskuje się wyniki dla 17 pierwiastków, przy czym zawartość cyny jest wykorzystywana jedynie do stwierdzenia obecności powierzchni *float*, a krzem jest wykorzystywany jako wzorzec wewnętrzny. Stąd w trakcie interpretacji danych można korzystać aż z 15 zmiennych. Do obliczenia ilorazu wiarygodności dla danych uzyskanych w trakcie pomiarów okruchów szkła metodą LA-ICP-MS wykorzystano dane dla 10 pierwiastków (van Es i in., 2017). Chcąc uwzględnić skład pierwiastkowy warstw przypowierzchniowych, należałoby zwiększyć dodatkowo liczbę zmiennych. Dlatego też ustalenia poczynione w niniejszym artykule są punktem wyjścia do dalszych badań, które w szczególności powinny sku-

pić się na analizie poziomów błędów fałszywie negatywnych i fałszywie pozytywnych.

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.