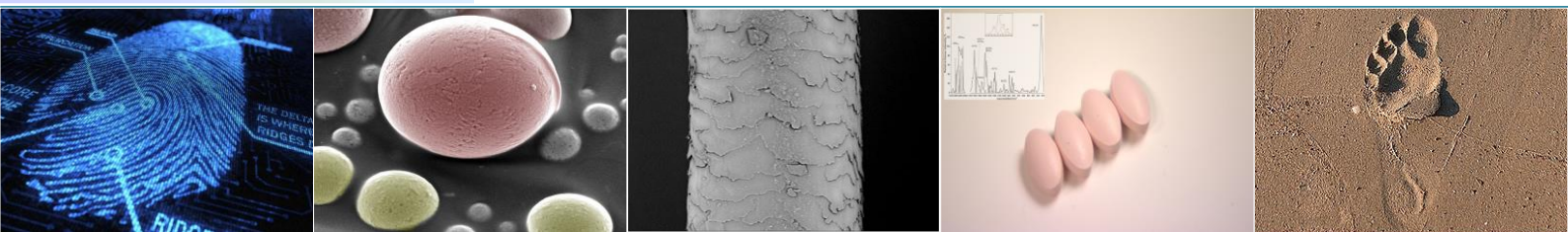


Ćwiczenie 2

Współczynnik załamania światła jako istotny parametr w badaniach kryminalistycznych



I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie współczynnika załamania światła, który spełnia kluczową rolę na etapie badań porównawczych okruchów szklanych.

Pytanie organu procesowego: Czy okruchy szkła zabezpieczone w trakcie oględzin miejsca zbrodni (dowód 1a i 1b) mogą pochodzić z tego samego obiektu?

II. Wstęp teoretyczny

Szkło to bezpostaciowa masa o pozornie trwałym układzie. Układ ten nie osiąga stanu równowagi, ale wykazuje tendencje do przejścia w stan krystaliczny. Proces krystalizacji szkła przebiega szybko wskutek ogrzania, dla większości gatunków szkła są to temperatury od 1200 do 1400 K. Szkło różni się od kryształów tym, że jego budowa wewnętrzna nie jest uporządkowana. Można tylko wyróżnić mikroobszary krystaliczne, otoczone przez obszary o nieuporządkowanej strukturze. Przykładowo skład szkła okiennego to 12,9% Na_2O , 11,6% CaO i 75,5% SiO_2 . Jest to szkło sodowo-wapniowe. Z kolei w szkłe potasowo-wapniowym tlenek sodu zostaje zastąpiony tlenkiem potasu a szkło to charakteryzuje się mniejszą wytrzymałością mechaniczną. Szkło potasowo-wapniowe stosuje się do wyrobów naczyń laboratoryjnych. Odporność termiczna i chemiczna szkła wzrasta po zastąpieniu części SiO_2 tlenkami: B_2O_3 i Al_2O_3 . Tlenek boru powoduje zmniejszenie rozszerzalności cieplnej, a szkło jest mniej wrażliwe na zmiany temperatury. Natomiast tlenek glinu zmniejsza kruchość szkła i tendencje do krystalizacji. Kolejny rodzaj szkła to potasowo-ołowiowe, które zawiera tlenek potasu i tlenek ołowiu(II) zamiast tlenku wapnia. Szkło to charakteryzuje się dużym współczynnikiem załamania światła, dużą gęstością i łatwą topliwością. Szklka bogate w PbO i B_2O_3 mają bardzo duży współczynnik załamania światła i są wykorzystywane do wyrobów biżuterii. Szkło w naszym otoczeniu występuje bardzo powszechnie, dlatego zainteresowanie nim jako materiałem dowodowym podczas rekonstrukcji miejsca zdarzenia, bądź udziału w zdarzeniu osób oskarżonych w ostatnim czasie jest coraz większe. Szkło jest dowodem rzeczowym w wielu sprawach takich jak kradzież z włamaniem, bójki, rozboje czy też wypadek drogowy. Dowody szklane pozyskane podczas oględzin miejsca zdarzenia oraz pochodzące z odzieży czy mieszkania osób podejrzanych poddaje się w miarę możliwości

badaniom mechanoskopijnym – dopasowanie obiektu do fragmentów obiektu porównawczego. Następnie przystępuje się do badań fizykochemicznych, gdzie badania rozpoczynamy od pomiarów współczynnika załamania światła.

Współczynnik załamania światła (n) w stałej temperaturze jest charakterystyczny dla danej substancji. Ze wzrostem temperatury maleje wartość współczynnika załamania światła. Wielkość ta jest różna dla różnych długości fali światła. Najczęściej podczas pomiarów n stosuje się falę o długości 589,3 nm co odpowiada żółtej linii D widma emisyjnego sodu.

Wyróżniamy bezwzględny współczynnik załamania światła:

$$n = \frac{c}{v_{\text{ośrodku badanego}}}, \quad (1)$$

gdzie: c - prędkość światła w próżni;

oraz względny współczynnik załamania światła:

$$n_{21} = \frac{v_1}{v_2} \quad (2);$$

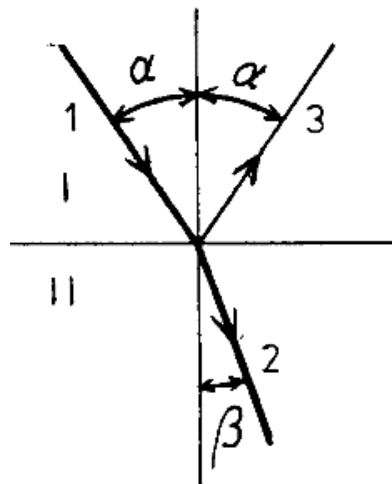
gdzie:

n_{21} – względny współczynnik załamania światła,

v_1 – wartość prędkości rozchodzenia się światła w ośrodku pierwszym,

v_2 – wartość prędkości rozchodzenia się światła w ośrodku drugim.

Promień wiązki promieniowania przechodzi przez granicę dwóch ośrodków zgodnie z poniższym schematem:



Rysunek 1. Załamanie i odbicie wiązki światła na granicy dwóch ośrodków (I i II) o różnych gęstościach optycznych.

Podstawowe prawo, na którym oparte są pomiary refraktometryczne, czyli pomiary współczynnika załamania światła to prawo Snella:

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta$$

$$n_{2,1} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} \quad (3);$$

gdzie:

α - kąt padania (od strony ośrodka o większej wartości prędkości rozchodzenia światła, v_1);

β - kąt załamania (ośrodek o niższej wartości prędkości rozchodzenia, v_2).

W przypadku wyznaczania współczynnika załamania światła istotna jest znajomość kąta granicznego. Światło padające na granicę od strony ośrodka o wyższym współczynniku załamania pod kątem większym niż kąt graniczny nie przechodzi do drugiego ośrodka, lecz ulega zjawisku całkowitego wewnętrznego odbicia.

Kąt graniczny to maksymalny kąt padania promienia (od strony ośrodka optycznie gęstsze), dla którego kąt załamania jest kątem prostym, dlatego w refraktometrach korzystamy z poniższej zależności:

$$n_{21} = \frac{\sin(\text{wartość kąta granicznego})}{\sin 90^\circ}$$

gdzie: $\sin 90^\circ = 1$

Pomiary współczynnika załamania światła dokonuje się przy użyciu refraktometrów. Jednym z najpowszechniej stosowanych refraktometrów do pomiaru współczynnika załamania światła cieczy jest refraktometr Abbego. Najważniejszym elementem tego refraktometru są dwa pryzmaty pomiędzy które zostaje wstawiona badana ciecz lub ciało stałe zanurzone w cieczy immersyjnej (mówimy o metodzie immersyjnej pomiaru współczynnika załamania światła). W laboratoriach kryminalistycznych korzystamy z metody termoimmersyjnej. W metodzie tej wyznaczamy temperaturę zaniku krawędzi ciała stałego w cieczy immersyjnej. Następnie mając do dyspozycji współczynniki załamania światła w różnych temperaturach dla cieczy immersyjnej (tablice), odczytujemy wartość współczynnika załamania światła w danej temperaturze zaniku krawędzi ciała stałego. Odczytany współczynnik załamania światła jest równoważny współczynnikowi załamania światła naszego ciała stałego.

Współczynnik załamania światła zależy od temperatury i ciśnienia, dlatego wyznaczamy często wielkość zależną od współczynnika załamania światła, ale nie zależną od temperatury, ciśnienia czy też stanu skupienia substancji, czyli refrakcję właściwą lub refrakcję molową (jednostka $[R_M]=[\text{cm}^3/\text{mol}]$). Refrakcja molowa określa zależność pomiędzy współczynnikiem załamania światła danej substancji, a jej gęstością i masą molową. Oblicza się ją zgodnie z równaniem Lorenza – Lorentza:

$$R_M = (n^2 - 1)/(n^2 + 2) \cdot M/d \quad (4)$$

n - współczynnik załamania światła (czystej substancji);

M - masa molowa $[\text{g}/\text{mol}]$;

d - gęstość $[\text{g}/\text{cm}^3]$.

Refrakcja molowa jest bezpośrednio związana z polaryzowalnością elektronową cząstek, dlatego każda substancja posiada charakterystyczną refrakcję molową. Refrakcja molowa jest wielkością addytywną, jeżeli wzajemne oddziaływania składników roztworu nie zmieniają w istotny sposób polaryzowalności ich cząsteczek. Wielkość ta często stosowana jest do weryfikacji wzoru strukturalnego badanego związku chemicznego.

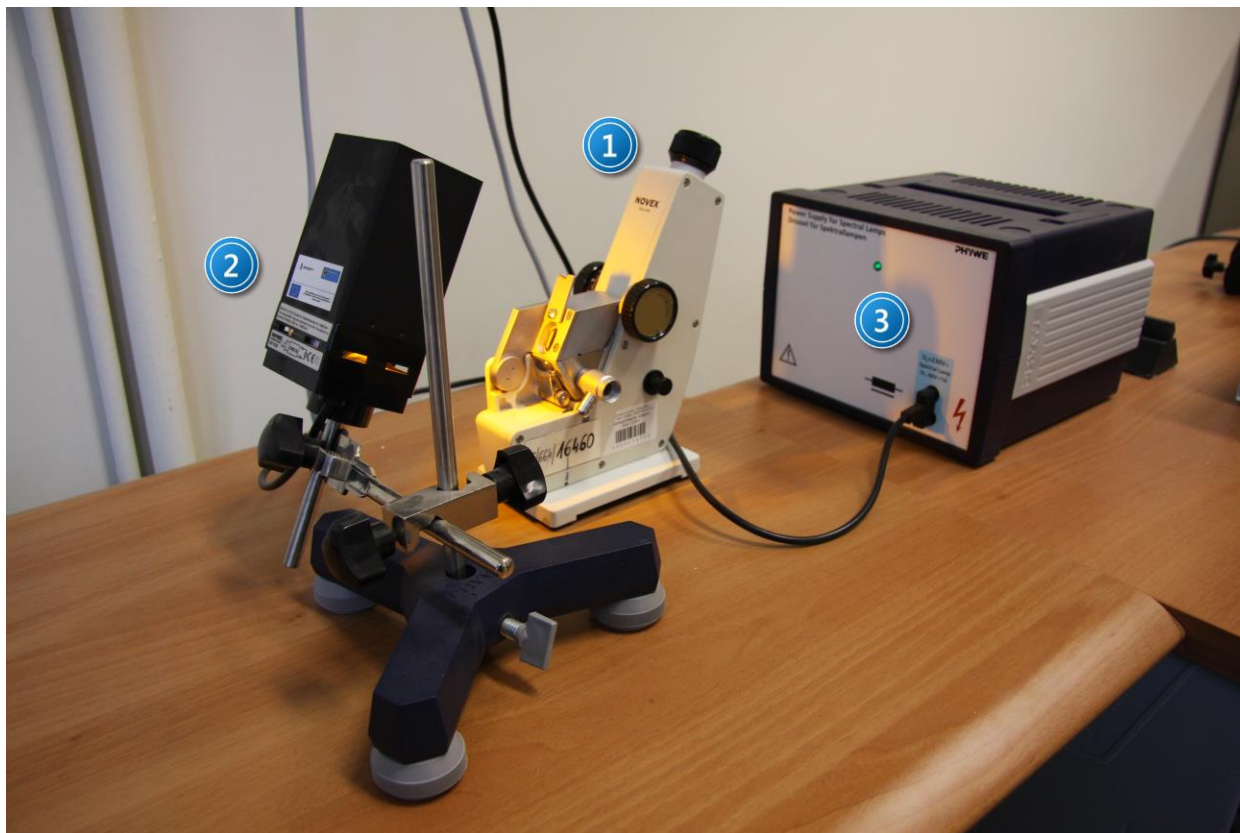
III. Literatura

1. K. Pigoń, Z. Ruziewicz – „*Chemia fizyczna*”, PWN, Warszawa 2005.
2. T. Dryński, *Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki*, PWN, Warszawa, 1980.
3. H. Szydłowski, *Pracownia fizyczna*, PWN, Warszawa, 1999.
4. J. Wójcikiewicz (red.); *Ekspertyza Sądowa. Zagadnienia Wybrane*; Wolters Kluwer, Warszawa 2007.
5. A. Michalska, G. Zadora, M. Świętek, *Glass fragments as important criminalistics evidence – case studies*, Problems of Forensic Sciences 2015, vol. 102, 115–137.

IV. Zagadnienia do opracowania

1. Współczynnik załamania światła.
2. Refrakcja molowa.
3. Prawo Snelliusa.
4. Pryzmat.
5. Budowa refraktometru Abbego.
6. Pomiar współczynnika załamania światła przy użyciu refraktometru Abbego.
7. Szkło jako materiał dowodowy.
8. Budowa szkła oraz tlenki wchodzące w skład szkła – podstawowe informacje.

V. Zestaw przyrządów.



Zdjęcie 3. Stanowisko pomiarowe doświadczenia: 1 – refraktometr Abbego, 2 – lampa sodowa, 3- zasilacz lampy sodowej.

1. Refraktometr Abbego,
2. Lampa sodowa,
3. Statyw,
4. Zlewka,
5. Pipeta automatyczna.

VI. Wykonanie doświadczenia i opracowanie wyników

1. Zapoznaj się ze stanowiskiem doświadczalnym widocznym na Zdjęciu 3 oraz instrukcją działania refraktometru Abbego w dodatku.
2. W stałej temperaturze zmierz kolejno współczynnik załamania światła substancji z tabeli 1. Pomiarów dokonać przy użyciu refraktometru Abbego.

Tabela 1 Wyniki doświadczalnego i teoretycznego współczynnika załamania światła oraz refrakcji molowej dla wybranych substancji i materiału dowodowego.

L.P.	Nazwa związku	Doświadczalny współczynnik załamania światła (n_D)	Teoretyczny współczynnik załamania światła ($n_{\text{teoretyczny}}$)	Masa molowa M[g/mol]	Gęstość [g/cm ³]	Refrakcja molowa (R_M) [cm ³ /mol]
1 a	<i>Szkło kwarcowe</i>					
1 b	<i>Szkło kwarcowe porównawcze</i>					
2	<i>Folia PVA</i>					
3	<i>Propanol</i>					
2	<i>Etanol</i>					
3	<i>Aceton</i>					
4	<i>Chloroform</i>					
5	<i>Gliceryna</i>					

3. Pomiary dla rozpuszczalników wykonać co najmniej dziesięć razy i policzyć następujące wartości, korzystając z wzorów na:

- średnią arytmetyczną dla otrzymanych wyników współczynnika załamania światła przy liczbie pomiarów $n=10$, korzystając z wzoru:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

- odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru:

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

- odchylenie standardowe średniej arytmetycznej:

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

W powyższych wzorach:

n - liczba pomiarów

x – zmierzona wartość współczynnika załamania światła.

Otrzymane wyniki należy zaokrąglić.

1. Zaczynamy zawsze od niepewności pomiarowej.
2. Niepewność zaokrąglamy zawsze w górę do pierwszej cyfry znaczącej (na koniec obliczeń):
(cyfra znacząca –pierwsza cyfra oprócz stojących na początku zer
(np.: dla 0,00213; cyfry znaczące to 2,1,3).
3. Jeżeli zaokrąglenie do jednej cyfry znaczącej spowoduje wzrost niepewności większy niż o 10% wtedy zaokrąglamy do dwóch cyfr znaczących.
4. Wartość wielkości fizycznej i jej niepewność zaokrąglamy do takiej samej ilości miejsc dziesiętnych.
5. Wartość wielkości fizycznej i jej niepewności zaokrąglamy stosując następujące zasady:

Aby zaokrąglić liczbę do n cyfr znaczących, należy wszystkie cyfry zapisane z prawej strony n-tej cyfry znaczącej obciąć (jeśli znajduje się ona na pozycji ułamkowej) bądź zastąpić je zerami (jeśli n-ta cyfra znajduje się na pozycji całkowitej).

Jeżeli pierwsza z odrzucanych cyfr jest:

- a) mniejsza od 5 to pozostałych cyfr nie zmienia się,
- b) większa od 5, to ostatnią cyfrę zwiększa się o 1 (jeśli ostatnią cyfrą jest 9, to o jeden zwiększa się przedostatnią a ostatnią zamienia na 0).

c) równa 5 to:

- jeśli wśród pozostałych cyfr nie wszystkie są zerami to postępujemy jak w p. a
- jeśli pozostałe z odrzucanych cyfr są zerami to:
 - jeśli ostatnia pozostawiona cyfra jest parzysta - postępujemy jak w p. a
 - jeśli ostatnia pozostawiona cyfra jest parzysta - postępujemy jak w p. b

Wynik pomiaru i niepewność przed zaokrągleniem:	Po zaokrągleniu:
(136,521 ± 0,115) cm	(136,52±0,12) cm
(136,521 ± 0,195) cm	(136,5±0,2) cm



Wskazówka

Wartości współczynników załamania światła dla różnych związków są dostępne w literaturze naukowej.

4. Sporządzić opinię dla organu procesowego.

Sprawozdanie ma mieć charakter przykładowej opinii biegłego tzn.: zawierać takie elementy jak:

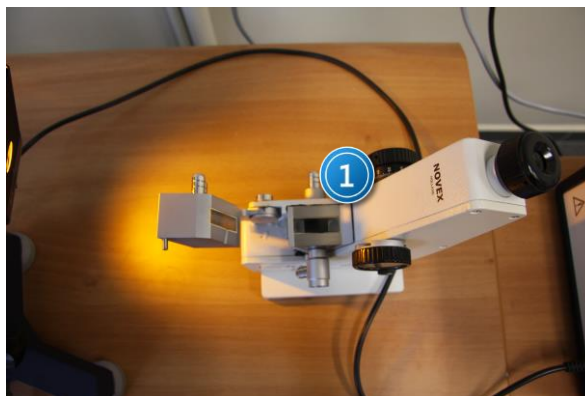
- imię, nazwisko, stopień i tytuł naukowy, specjalność i stanowisko zawodowe biegłego;
- imiona i nazwiska oraz pozostałe dane innych osób, które uczestniczyły w przeprowadzeniu ekspertyzy, ze wskazaniem czynności dokonanych przez każdą z nich, w przypadku opinii instytucji - także pełną nazwę i siedzibę instytucji;
- czas przeprowadzonych badań oraz datę wydania opinii;
- szczegółowy opis nadesłanego materiału dowodowego, porównawczego (sposób zabezpieczenia podczas transportu, opis opakowania, jego cechy ogólne i indywidualne) i cytowane pytania organu procesowego;
- informację o zastosowanych technikach i metodach;
- sprawozdanie z przeprowadzonych badań i obserwacji;
- interpretację wyników i wnioski;
- podpisy wszystkich biegłych, którzy uczestniczyli w wydaniu opinii.

Opinia powinna być napisana zrozumiałym językiem, a wnioski powinny być bardzo czytelne, zwłaszcza dla organów procesowych (dla prokuratury i sędziego).

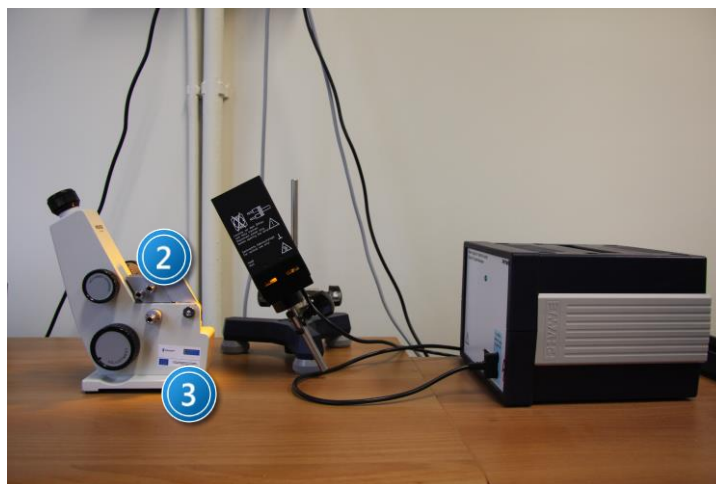
Dodatek

Instrukcja obsługi stanowiska do pomiaru współczynnika załamania światła

1. Otworzyć komorę pryzmatu pomiarowego (1), przetrzeć wacikiem nasączonym alkoholem.



2. Wykonać kalibrację refraktometru przy pomocy cieczy immersyjnej i materiału referencyjnego.
 - Używając pokrętki górnej (2) (prawa strona przyrządu), ustawiamy ostrość obrazu.
 - Używając pokrętki dolnej (3), ustawiamy granicę pomiędzy jasnym i ciemnym polem widzenia.



3. Za pomocą pipety automatycznej наносimy na pryzmat dolny badany związek (do całkowitego pokrycia pryzmatu).
4. Kręcąc prawym dolnym pokrętkiem ustawiamy granicę pomiędzy jasnym i ciemnym polem widzenia na przecięciu skrzyżowanych linii i odcytujemy współczynnik załamania światła do czwartego miejsca po przecinku.