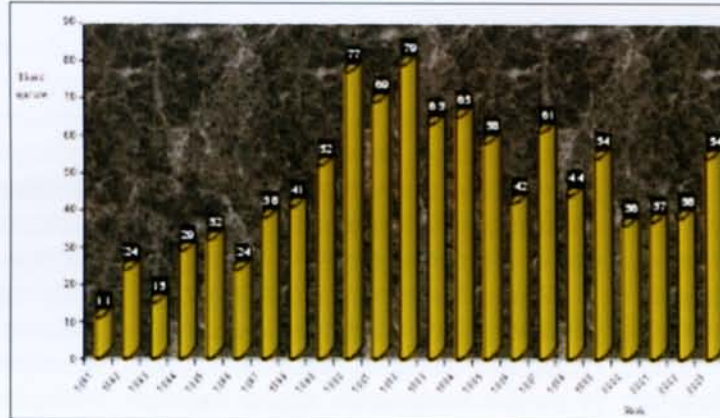


Szkło w kryminalistyce. Technologia produkcji przedmiotów szklanych a współczynnik załamania światła, zestaw GRIM 2



Szkło jest jednym z ciekawszych śladów kryminalistycznych. Znaczna ilość rodzajów szkła, olbrzymia gama produktów szklanych oraz poszczególnych wyrobów wyprodukowanych w ciągu wielu lat powodują, że szkło jest trudnym przedmiotem badań kryminalistycznych. Można powiedzieć, że jest prawdziwym wyzwaniem dla badaczy zajmujących się naukami kryminalistycznymi. W ciągu ostatnich stu lat prowadzone były różnorodne badania, tworzone i wdrażano nowe metody badawcze m.in. w celu umożliwienia rozróżniania rodzajów szkła. Kolejnym celem tego typu badań jest możliwość identyfikacji poszczególnych wyrobów na podstawie coraz mniejszych drobin. Przykładem rozwoju takich badań jest metoda termoimmersyjna pomiaru współczynnika załamania światła w szkłe. Od ok. 1930 roku stosowano ją do oznaczeń współczynnika załamania światła fragmentów szkła, a wyniki RI otrzymywano z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku. Na tym etapie badań pewnego rodzaju rozróżnienie szkła było możliwe tylko w przypadku niektórych jego rodzajów. Następnie rozwój tej metody powodował, że czułość jej rosła, a pomiary były co-



Ryc. 1. Występowania szkła w badaniach kryminalistycznych w latach 1981–2003

Fig. 1. Casework involving glass in the period between 1981–2003

raz dokładniejsze. Obecnie pomiar na poziomie 10^{-5} jest już możliwy, natomiast rozróżnianie poszczególnych rodzajów szkła coraz skuteczniejsze.

W Polsce szkło jako ślad kryminalistyczny występowało i występuje w ekspertyzach kryminalistycznych z różną częstotliwością. Z danych statystycznych wyraźnie wynika, że rozwój motoryzacji a zatem wzrost ilości włamań do samochodów i wypadków drogowych znacząco wpłynął na liczbę spraw, w których ten ślad jest obecny (ryc. 1).

Zmieniły się też proporcje związane z pochodzeniem szkła. W latach osiemdziesiątych badania przeważnie dotyczyły fragmentów szkła pochodzących z wypadków drogowych. Natomiast w latach 90., a przede wszystkim pod ich koniec, zabezpieczano drobinę szkła z odzieży sprawców włamań do samochodów.

Bardzo ciekawie wygląda również liczba spraw, w których zabezpieczono fragmenty szklane jako materiał dowodowy w ciągu ostatnich pięciu lat w poszczególnych województwach (tabela 1). Jak wynika z tabeli, najwięcej spraw, które trafiają do badań w Wydziale Chemii

Tabela 1
Częstotliwość występowania ekspertyz związanych z badaniami szkła w poszczególnych województwach
Number of glass cases in voivodships

Województwo	1999	2000	2001	2002	2003
dolnośląskie	1	1	0	1	0
kujawsko-pomorskie	1	0	1	2	1
lubelskie	8	2	2	2	1
lubuskie	6	3	4	6	9
łódzkie	2	2	0	1	2
małopolskie	6	4	0	0	2
mazowieckie	14	11	18	21	25
opolskie	3	1	0	1	1
podkarpackie	2	2	0	0	1
podlaskie	0	0	0	0	1
pomorskie	0	3	3	0	2
śląskie	0	0	2	1	0
świętokrzyskie	6	4	4	1	6
warmińsko-mazurskie	1	1	1	0	2
wielkopolskie	2	1	1	2	0
zachodnio-pomorskie	2	1	1	0	1

Dane statystyczne opracowane na podstawie materiałów CLK KGP

CLK za pośrednictwem przede wszystkim laboratoriów wojewódzkich, występuje w województwie mazowieckim.

Problemy związane z badaniami szkieł samochodowych i okiennych, interpretacja otrzymywanych wyników oraz możliwości opiniowania zostały omówione w numerze 203/94 „Problemy Kryminalistyki” [1]. Publikacja ta dotyczyła głównie badań dużych fragmentów szkieł, ze szczególnym zwróceniem uwagi na badanie i porównywanie pierwiastków śladowych.

W tym artykule natomiast zostaną przedstawione informacje dotyczące badań szkieł prowadzonych przez naukowców z różnych ośrodków naukowych, technologii produkcji wyrobów szklanych, a także wykorzystania zestawu GRIM 2 (Glass Refractive Index Measurement – Pomiar Współczynnika Załamania Światła w Szkle), jako nowej metody w badaniach porównawczych i identyfikacyjnych.

Tak jak w przypadku innych śladów, badania szkieł można podzielić na dwie grupy, tj. badania porównawcze i badania identyfikacyjne. Każde z nich wymaga innego podejścia. W przypadku badań porównawczych eksperta interesować będą cechy indywidualne, charakterystyczne tylko dla szkieł pochodzących z jednego przedmiotu i to z okolic bezpośrednio do siebie przylegających (rysy na powierzchni, krawędzie rozdzielania – badania mechanoskopijne, obce substancje naniesione na powierzchnię, np. kropelki farby) oraz mniej jednoznaczne: pierwiastki charakterystyczne (przeważnie śladowe), współczynniki załamania światła itp. W przypadku badań identyfikacyjnych natomiast najważniejszą cechą będzie wygląd fragmentu szkła (kształt, kolor, grubość, napisy fabryczne, naklejki), a następnie skład pierwiastkowy (główne i dodatkowe pierwiastki) oraz współczynnik załamania światła. Przeprowadzenie badań w opisanej kolejności na podstawie przede wszystkim cech indywidualnych lub kształtu uwarunkowane jest wielkością śladu dowo-

dowego (materiał porównawczy przeważnie występuje w znacznych ilościach), który musi być „duży”. W 20-letniej praktyce autora było tylko kilka ekspertyz, w których materiały dowodowe i porównawczy występowały w takiej ilości oraz były takiej jakości, że można było na podstawie klasycznych badań mechanoskopijnych złożyć je w całość lub dopasować miejsce rozdzielania i wydać jednoznaczną, pozytywną opinię na temat wspólnego ich pochodzenia. W przypadku badań identyfikacyjnych ekspertyz jednoznacznych było więcej (głównie to klosze reflektorów), ale ślad dowodowy stanowiły prawie całe przedmioty szklane lub zabezpieczone fragmenty były bardzo charakterystyczne.

W niektórych przypadkach zabezpieczone ślady dowodowe pozwalają na określenie barwy, grubości, rodzaju (szyba hartowana, szyba zwykła, opakowanie szklane itp.), składu pierwiastkowego na poziomie śladów (dotyczy badań porównawczych) i współczynnika załamania światła. Jednak w większości spraw (szczególnie w ostatnich latach) ślady dowodowe są tak małe, że możliwe są tylko badania instrumentalne szkieł bez porównania pierwiastków śladowych.

Dlatego w laboratoriach kryminalistycznych, sądowych na całym świecie prowadzone są badania mające na celu wypracowanie najodpowiedniejszych metod badawczych bardzo małych drobin szkieł. Wielu badaczy prowadziło i prowadzi różnorodne eksperymenty w celu ustalenia prawdopodobieństwa wystąpienia konkretnego rodzaju szkła na miejscu zdarzenia oraz sposobu rozpręstrzenia się drobin w trakcie rozbijania przedmiotu szklanego.

Bardzo ważnym elementem wykorzystywanym podczas oceny wyników i ich porównywania są metody statystyczne. Wiedza taka pozwala na prawidłowe porównywanie dwóch lub więcej odrębnych hipotez dotyczących badanego dowodu rzeczowego, zwłaszcza w sytuacjach gdy osoby podejrzane o popełnienie przestępstwa, w którym nastąpiło zabicie szkła, mogły być wcześniej

związane z innymi podobnymi przypadkami. W konsekwencji poziom tła szkła na ich ubiorze może być nieproporcjonalnie wysoki w porównaniu z przedstawicielami populacji ogólnej. Badania te mają ułatwić opiniowanie i zastąpić klasyczne sformułowania „mogą pochodzić”, „nie można wykluczyć” czy „podobne” pewnego rodzaju skalą „mocy” opinii.

Przegląd literatury

Badania przedmiotów szklanych prowadzone są na całym świecie, zwłaszcza że szkło nas otacza. Wystarczy rozejrzeć się w miejscu zamieszkania, sklepach, pracy, parkingach samochodowych. Przedmioty szklane są tłuczone przypadkowo oraz umyślnie w czasie włamań do sklepów, mieszkań, samochodów lub w czasie wypadków drogowych. Przedmioty szklane (przeważnie butelki) są narzędziami, którymi popełniano zbrodnie. Bardzo często się zdarza, że w wytrzeźwieniach z odzieży znajdują się drobiny szkieł, mimo że badania dotyczą zdarzeń, w których szkło nie było zбите. Należy też w inny sposób traktować szkła pochodzące z odzieży od szkieł ujawnionych w podeszwach butów.

Walsh i Buckleton [2] zebrali 1068 bezbarwnych kawałków szkieł z 52 km chodnika i stwierdzili, że zebrany zbiór zawiera:

- szkło pojemnikowe (70%),
- szkło okienne (12%),
- szkło z szyb samochodów (ok. 9%),
- z kloszy reflektorów (ok. 5%).

Szkło ujawnione na odzieży podejrzanego lub na jego ciele może przez przypadek mieć współczynnik załamania światła równy współczynnikowi szkła zabezpieczonego na miejscu przestępstwa, mimo że pochodzi z innego źródła. Ocena znaczenia wyniku uzyskanego np. z porównywania współczynników załamania światła (RI) zależy od częstotliwości występowania konkretnego RI i wyrażana jest zwykle jako prawdopodobieństwo zgodności. Tworzone są bazy szkieł, ich współczynników załamania światła oraz składów

chemicznych (jakościowych i ilościowych) w celu umożliwienia identyfikacji drobin dowodowych oraz oszacowania prawdopodobieństwa ich wystąpienia w konkretnym rejonie.

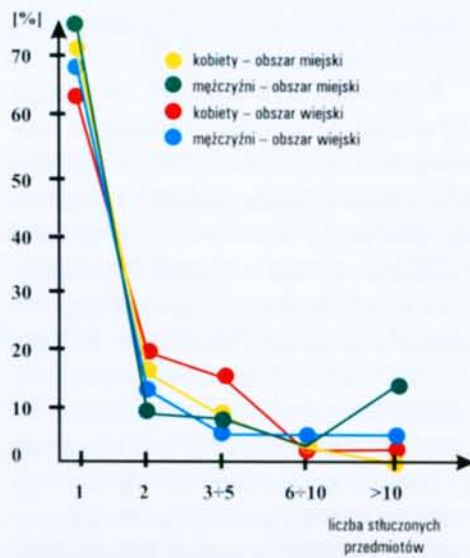
Występowanie drobin szkła na odzieży podejrzanego albo jego brak ma kluczowe znaczenie w prowadzonych sprawach. W celu prawidłowej oceny tego śladu potrzebna jest wiedza (doświadczenie eksperta) związana z występowaniem szkła na odzieży „typowej” osoby w społeczeństwie. Wiedzę tę można zgromadzić na różne sposoby. Jednym z nich, to na przykład zbieranie informacji z oględzin odzieży (pod kątem obecności drobin szkła) osób podejrzanych, ale niezwiązanych z przestępstwami, w których było zbite szkło.

Inny sposób, który pozwolił na zgromadzenie dużo więcej informacji i umożliwił ocenę prawdopodobieństwa występowania poszczególnych rodzajów szkła na odzieży i źródeł jego pochodzenia został zaproponowany i przeprowadzony przez J.A. Zoro i M.J. Feredey [3] – ryc. 2–6.

Wybrali oni losowo około 5000 obywateli i zbadali ich kontakty z rozbitym szkłem w ciągu ostatnich 7 dni poprzedzających ankietę. Respondenci pogrupowani zostali według wieku, płci, typu wykonywanego zawodu i zamieszkiwanego obszaru (miasto czy wieś). Zebrano dane na temat częstotliwości, z jaką w społeczności dochodziło do tłuczenia szklanych przedmiotów, kontaktów z tym zdarzeniem, informacji na temat tych przedmiotów, miejsca, gdzie dochodziło do ich tłuczenia i proporcji szkła barwionych i niebarwionych.

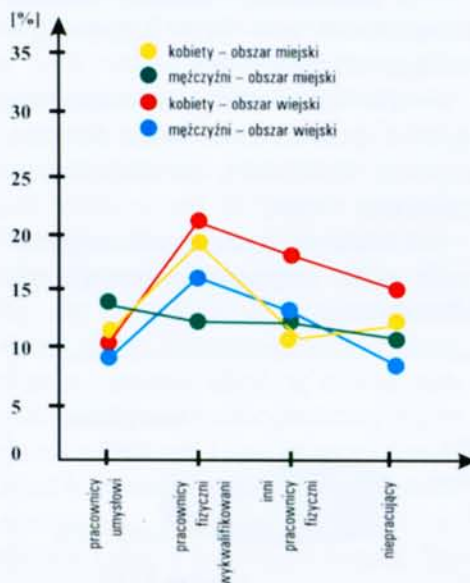
Podsumowując omawiany artykuł, można stwierdzić także, że:

- prawdopodobieństwo tłuczenia szkła i kontaktu z nim przez ludzi między 15 a 30 rokiem życia jest około dwóch razy większe niż u osób sześćdziesięcioletnich,
- częstotliwość tłuczenia szkła maleje z wiekiem,
- płeć, zawód (nie dotyczy osób pracujących w usługach szklarskich), obszar zamieszkania nie mają więk-



Ryc. 2. Liczba tłuczonych przedmiotów szklanych przez respondentów w ciągu ostatnich 7 dni poprzedzających ankietę

Fig. 2. Number of glass objects crushed by respondents within 7 days prior to questionnaire

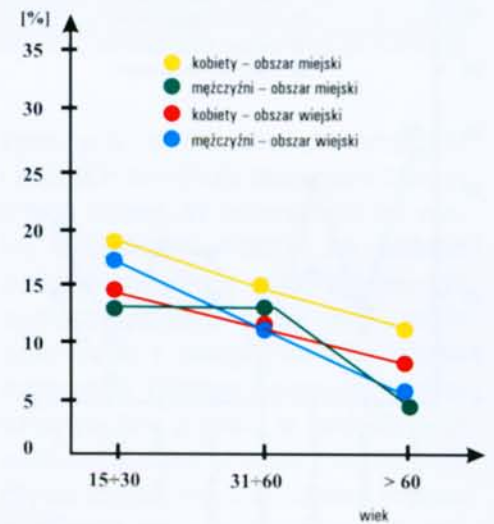


Ryc. 4. Częstotliwość kontaktów respondentów ze zbitym szkłem (odpowiedzi pozytywne) w ciągu ostatnich 7 dni poprzedzających ankietę z podziałem na grupy zawodowe

Fig. 4. Frequency of respondents contact with broken glass (positive response) within 7 days prior to questionnaire – division into professions

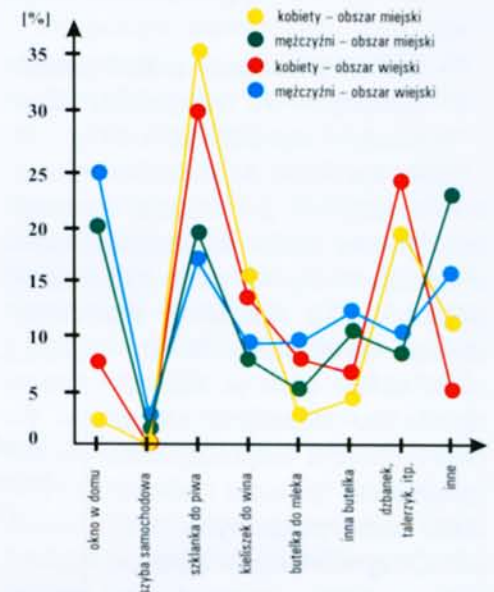
szego znaczenia przy ustalaniu częstotliwości kontaktu ze stłuczonym szkłem,

- spośród ludzi tłukących szkło albo takich, którzy mają kontakt ze stłuczonym szkłem w ciągu ostatnich siedmiu dni, około 70% miało kontakt tylko z jednym tłuczonym obiektem niezależnie od płci i miejsca zamieszkania,



Ryc. 3. Częstotliwość kontaktu respondentów ze zbitym szkłem (odpowiedzi pozytywne) w ciągu ostatnich 7 dni poprzedzających ankietę

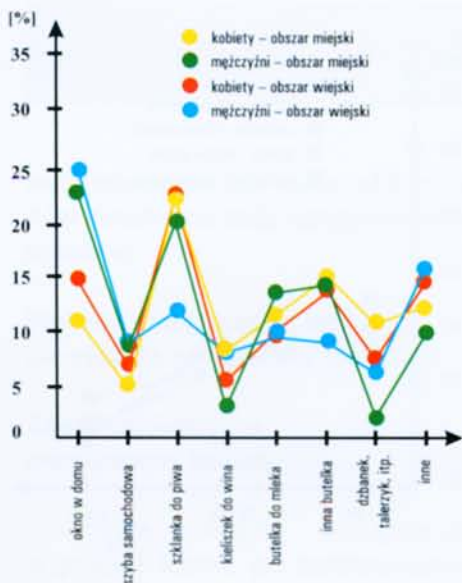
Fig. 3. Frequency of respondents contact with broken glass (positive response) within 7 days prior to questionnaire



Ryc. 5. Typy szklanych przedmiotów stłuczonych przez respondentów w ciągu ostatnich 7 dni poprzedzających ankietę

Fig. 5. Types of glass objects crushed by respondents within 7 days prior to questionnaire

- około 1/3 tłuczonych przedmiotów to szkło płaskie,
- ponad 50% respondentów stłukło przedmioty szklane w domu, a wśród osób pracujących, większość pozostałych przypadków miała miejsce w pracy,
- w przypadku kontaktu ze szkłem tłuczonym (nie dalej niż 3 cm) przez innych, więcej przypadków miało miejsce w pracy niż w domu i gdzie indziej,



Ryc. 6. Typy szklanych przedmiotów stłuczonych w odległości nie większej niż 10 stóp od respondentów w ciągu ostatnich 7 dni poprzedzających ankietę

Fig. 6. Types of glass objects crushed in the distance no more than 10 feet from respondents within 7 days prior to questionnaire

– udział barwnych przedmiotów szklanych we wszystkich stłuczonych wyniósł około 14%.

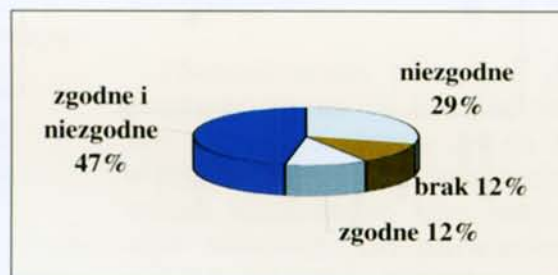
J.A. Lambert, M.J. Satterthwaite i P.H. Harrison [4] zbadali rozkład fragmentów szkła zabezpieczonych z odzieży około 600 osób (ryc. 7) podejrzanych o udział w przestępstwach związanych ze zbiściem szkła, albo w których doszło do stłuczenia szkła, oraz zmierzili współczynniki załamania światła ponad 4000 zabezpieczonych drobin. Otrzymane dane zgrupowali, w wyniku czego stwierdzili między innymi, że tylko mniej niż połowa zabezpieczonych fragmentów szkła była zgodna z odpowiadającymi im próbkami porównawczymi.

Stwierdzili również, że prawdopodobieństwo znalezienia zgodnego niż niezgodnego szkła jest większe na rękawiczkach, nakryciach głowy, we włosach. Na wszystkich innych elementach odzieży bardziej prawdopodobne było znalezienie niezgodnego szkła. Bardzo ciekawym i zaskakującym spostrzeżeniem było, że u blisko połowy badanych osób na odzieży stwierdzono obecność 10

i więcej fragmentów szkła, a ok. 15% miało ich ponad 30.

Natomiast J. McQuillan i K. Edgar [5] w celu sprawdzenia rozkładu drobin szkła w ciągu dwóch lat zbadali 432 sztuki odzieży (żakiety, marynarki, pulowery, spodnie) pochodzące z różnych źródeł w Irlandii Północnej, przy czym brali oni pod uwagę powierzchnie ubrań i kieszenie. Między innymi wyniki badań wykazały, na podstawie pomiarów współczynnika załamania światła, że jeżeli na odzieży znaleziono siedem lub więcej fragmentów szkła, to musiały one pochodzić co najmniej z trzech źródeł. Największa liczba znalezionych drobin na jednym ubraniu pochodzących z jednego źródła to sześć. Analiza rozkładu wielkości fragmentów szkła ujawnionych na powierzchni odzieży i w jej kieszeniach wykazała, że:

- z powierzchni odzieży zostało zabezpieczonych 73% fragmentów mniejszych niż 0,3 mm,
- 6% fragmentów zabezpieczonych z powierzchni miało długość większą niż 0,5 mm, ale nie przekraczała ona 1 mm,
- z kieszeni zostało zabezpieczonych 46% fragmentów mniejszych niż 0,3 mm,



Ryc. 7. Rozkład procentowy osób, u których znaleziono zgodne i niezgodne szkło z materiałem porównawczym
Fig. 7. Percentage distribution of persons with recovered glass of matching and non-matching character

- 32% fragmentów zabezpieczonych z kieszeni miało długość większą niż 0,5 mm,
- 5% fragmentów zabezpieczonych z kieszeni miało długość większą niż 1 mm.

Wyniki te „...potwierdzają spostrzeżenia, że większe fragmenty są częściej i łatwiej gubione z powierzchni odzieży i sugerują, że znalezienie fragmentów większych niż 1 mm może być tym bardziej znaczące...” [5].

Natomiast Pearson, May, Dabbs [6], aby określić ilość szkła na odzieży osób przypadkowych, badali obecność drobin szkła w odzieży oddawanej do prania w pralni chemicznej.

Podsumowując prace jeszcze innych badaczy, można stwierdzić m.in., że:

- przy odpowiedzi na pytanie „ile jest szkła na odzieży i obuwiu członków populacji ogólnej” opublikowany szeroki zakres wyników sugeruje, że lokalizacja geograficzna prowadzonych badań oraz metodologia pobierania próbek (przeszukiwanie odzieży) mogą mieć znaczny wpływ na uzyskiwane wyniki [7],

- znalezienie na odzieży podejrzanego o aktywność kryminalną dużej ilości niepasujących do materiału porównawczego fragmentów szkła nie jest sprawą niezwykłą, jednak ujawnienie na odzieży podejrzanego więcej niż trzech fragmentów niepasujących szkła, ale pochodzących z jednego źródła jest dość rzadkie [4],

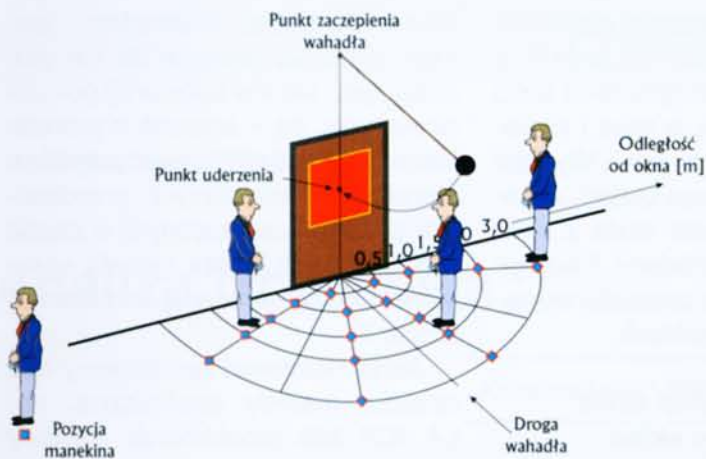
- osoby podejrzone o popełnienie przestępstwa, w którym nie doszło do stłuczenia przedmiotów szklanych, mają stosunkowo mniejsze „tło szkła” na ubraniu niż osoby podejrzone o popełnienie przestępstwa związanego ze zbiściem przedmiotu szklanego [8],

- zdecydowana większość barwnych szkła (dotyczy to odpowiednio dużych drobin, dla których ustalenie barwy było możliwe) ujawnianych na odzieży była koloru żółtego (szkło bursztynowe) [7],

- większość szkła znalezionych na odzieży i obuwiu osób niezwiązanych z przestępstwami, pochodziła z obuwia, a zwłaszcza z podeszew [7].

Prowadzone są również badania mające na celu ustalenie na przykład ilości odłamków szkła, które mogą zostać przeniesione na odzież osoby znajdującej się w pobliżu tłuczonego przedmiotu szklanego.

Przykład takiej pracy badawczej został opisany przez Johna K. Scranage'a [9]. Szyba o wymiarach 1x1 m i grubości 4 mm była tłuczona za pomocą kuli o wadze 6,25 kg działającej na zasadzie wahadła puszczanego z wysokości 2 metrów (ryc. 8).



Ryc. 8. Schemat urządzenia do rozbijania szyby wraz z układem pozycji manekinów

Fig. 8. Glass breaking – experimental set up

Cztery manekiny krawieckie o męskiej budowie, ubrane standardowo ustawiano w określonych odległościach po tej samej stronie szyby, w którą uderzała kula. Odzież składała się z następujących części:

- czapka (100% akrylu) o wysokiej przyczepności,
- para skarpetek (45% wełny, 20% poliestru) o wysokiej przyczepności,
- sweter (100% wełny) o wysokiej przyczepności,
- spodnie (100% materiału syntetycznego) o niskiej przyczepności,
- rękawiczki skórzane o niskiej przyczepności.

Po każdej serii odzież była zabezpieczana do osobnych toreb i badana pod kątem obecności drobin szkła. Dodatkowo powierzchnie szyb były przed rozbiciem malowane tuszem (każda strona innym kolorem) i dzięki temu badacze mogli określić pochodzenie drobin (powierzchnia zewnętrzna, powierzchnia wewnętrzna, z warstw wewnętrznych).

Autorzy stwierdzili, że ilość znajdowanych drobin zmniejsza się wraz z odległością. Zgodnie z oczekiwaniami z ubrań znajdujących się w odległości ponad 1 m od tłuczonej szyby, można odzyskać niewiele fragmentów. Znaczne ilości fragmentów o rozmiarach 1÷5 mm można znaleźć tylko w niewielkiej odległości od okna (do 0,5 m). W kilku seriach pomiarów odnajdywano na podłodze drobinę szkła w odległości 5 m od tłuczonej szyby. Tabela 2 zawiera zestawienie

wyników z przeprowadzonych badań. W jednej z serii eksperymentu została nałożona na kulę skórzana rękawiczka, co miało imitować wybijanie szyby ręką. Badacze stwierdzili ku swojemu zaskoczeniu, że wśród naniesionych odprysków szyby obecne by-

dzących zjawisk fizycznych występujących w trakcie uginania, a następnie pęknięcia szyby oraz opadania skruszonych drobin (ryc. 9) [10].

Szkoło jako ślad kryminalistyczny traktowane jest bardzo poważnie i jego badaniami zajmują się liczne zespoły naukowe. W roku 1995 w ramach ENFSI (Europejska Sieć Instytutów Kryminalistycznych) powstała Europejska Grupa Lakierów, w której powołano Podgrupę Szkieł. Zadaniem jej jest wspólne rozwiązanie problemów dotyczących ujawniania i dokumentowania śladów szkieł, rozwijanie metod ich badań, sposobów interpretacji wyników oraz na podstawie zebranych informacji stworzenie wspólnej bazy szkieł. Baza taka zawierająca wszystkie uzyskane dane (pochodzenie szkieł, właściwości fizyczne, chemiczne, częstotliwość występowania w otoczeniu oraz na miejscu zdarzeń i odzieży osób podejrzanych o rozbicie szkła, itp.) umożliwi wydanie prawidłowej opinii w przypadku każdego zdarzenia, w którym zabezpieczone zostanie szkło jako dowód rzeczowy.

Tabela 2

Liczba znalezionych na odzieży drobin szkła o wymiarach 0,25÷1,0 mm w zależności od odległości od tłuczonej szyby

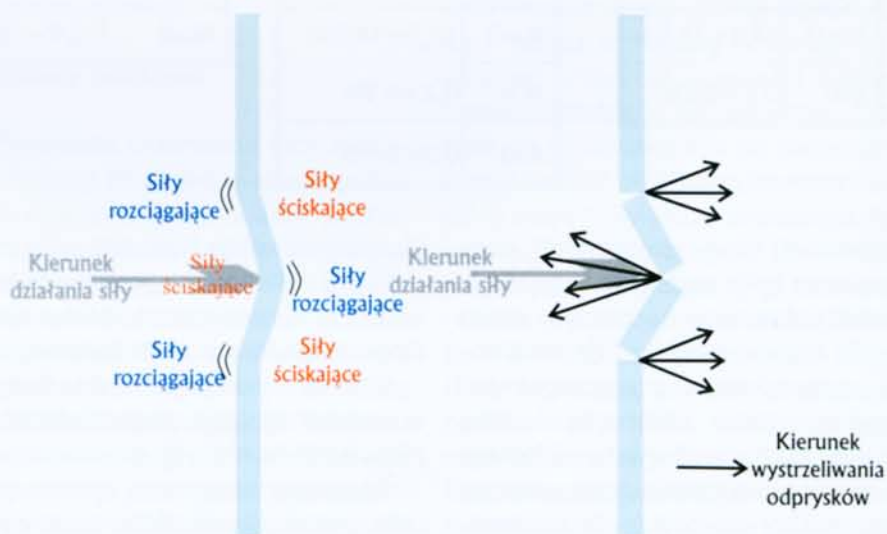
Number of glass fragments with dimensions 0.2+51.0 mm recovered on clothes in relation to distance from glass pane being broken

Odległość od szyby [m]	Liczba znalezionych fragmentów szkła
0,5	24 ÷ 32
1,0	do 9
1,5	do 5
2,0	do 2
3,0	do 3

ły przede wszystkim drobinę z jej tylnej powierzchni. Nie było natomiast drobin z przedniej powierzchni. Taki układ drobin wynikać może z zach-

Produkcja szkła w Polsce

W Polsce produkcją szkła zajmuje się ok. 90 podmiotów [11]. W ostatnich latach powstały również pierwsze fabryki szkła float (Pilkington-Sandoglass w Sandomierzu oraz Saint-Gobain w Dąbrowie Górniczej-Strzemieszcach). Produkcja szkła



Ryc. 9. Rozkład sił w czasie tłuczenia szyby
Fig. 9. Distribution on forces during glass breaking

float w Pilkington-Sandoglass została uruchomiona w czerwcu 1995 r., natomiast francuski koncern Saint Gobain zaczął inwestować w Polsce w tego rodzaju szkło z pewnym opóźnieniem w stosunku do Pilkingtona. W latach 1995–1997 wybudował hutę od podstaw w Dąbrowie Górniczej. Saint Gobain ocenia, że obecnie Polska jest w stanie wykorzystywać ok. 350 tys. ton szkła float rocznie. Szkło płaskie typu float, ze względu na lepsze parametry – np. przejrzystość czy jednorodność – niż szkło płaskie produkowane innymi metodami, zaczyna dominować na naszym rynku. Szkło importowane to głównie wyroby z Czech, Słowacji oraz Francji, stanowiące – w zależności od asortymentu – od 15 do 20% rynku krajowego.

Powyższe ogólne dane dają obraz jak trudnym i pracochłonnym zadaniem będzie identyfikacja źródeł pochodzenia szkieł (huty – rodzaje pro-

rodzaje szkła lub rodzaje przedmiotów szklanych? Rozwój hut szkła float powoduje znaczne zwiększenie ilości tego szkła na rynku, a więc i w śladach kryminalistycznych. Wystąpi więc wydłużenie czasu badań, w porównaniu z badaniami szkła z szyb produkowanych metodami tradycyjnymi, ze względu na anomalia występujące w tego typu szklach.

Technologie produkcji szkła wpływające na jego skład pierwiastkowy i współczynnik załamania światła

Na właściwości chemiczne i fizyczne szkieł dostarczanych do badań mają wpływ surowce oraz technologie produkcji wyrobów szklanych [12, 13, 14]. Przykładowe składy chemiczne czterech najczęściej spotykanych w Polsce rodzajów szkła przedstawione są w tabelach 3, 4, 5 i 6.

oraz z technologii (z urządzeń i maszyn wykorzystywanych do ich produkcji, jak i śladów substancji pomocniczych np. As – arsenik z procesu klarowania szkła). Przykłady składów pierwiastkowych różnych przedmiotów szklanych oznaczonych w czasie prac własnych autora metodą spektralnej analizy emisyjnej przedstawia tabela 7.

Jeżeli natomiast zastosujemy najnowsze metody analityczne, np. LA ICP MS (spektrometr masowy z plazmą wzbudzaną indukcyjnie sprzężony z odparowaniem laserowym) okaże się, że szkło zawiera dużo więcej pierwiastków. Przykładem takich badań mogą być wyniki dwóch próbek szkieł z testów międzylaboratoryjnych przeprowadzonych w roku 2003 w Podgrupie Szkieł (ENFSI) – tabela 8 [15].

Technologia produkcji szkła ma znaczący wpływ na wartość współ-

Tabela 3

Skład masy szklarskiej do produkcji szkła ciągnionego

Composition of glass mass used for production of drawn glass

SiO ₂	70,5 ÷ 72,5%
Al ₂ O ₃	0,6 ÷ 2,5%
Fe ₂ O ₃	0,04 ÷ 0,2%
CaO	6,0 ÷ 9,0%
MgO	2,5 ÷ 4,5%
Na ₂ O	14,2 ÷ 16,0%
SO ₃	0,2 ÷ 0,8%

Tabela 4

Skład masy szklarskiej do produkcji szkła float

Composition of glass mass used for production of float glass

SiO ₂	71,0 ÷ 73,3%
Al ₂ O ₃	0,7 ÷ 1,5%
Fe ₂ O ₃	0,03 ÷ 0,05%
CaO	5,5 ÷ 6,5%
MgO	3,5 ÷ 4,5%
Na ₂ O	15,5 ÷ 16,5%
SO ₃	0,2 ÷ 0,5%
K ₂ O	0,0 ÷ 0,5%

Tabela 5

Skład masy szklarskiej do produkcji szkła walcowanego

Composition of glass mass used for production of rolled glass

SiO ₂	70,4 ÷ 73,5%
Al ₂ O ₃	0,2 ÷ 6,3%
Fe ₂ O ₃	0,10 ÷ 0,15%
CaO	8,4 ÷ 13,4%
MgO	0,1 ÷ 5,7%
Na ₂ O	12,9 ÷ 14,2%

Tabela 6

Skład masy szklarskiej do produkcji opakowań

Composition of glass mass used for production of glass containers

SiO ₂	71,2 ÷ 72,5%
Al ₂ O ₃	1,5 ÷ 1,55%
Fe ₂ O ₃	0,03 ÷ 0,05%
CaO	9,5 ÷ 10,6%
MgO	0,0 ÷ 5%
Na ₂ O	13,6 ÷ 14,8%
BaO	0,0 ÷ 0,8%

dukowanej masy szklarskiej) oraz określenie tylko podstawowego asortymentu obecnego na naszym rynku w celu oszacowania np. częstotliwości występowania poszczególnych współczynników załamania światła w szkłe. Ważnym również problemem do rozwiązania będzie odpowiedź na pytanie: Czy na podstawie posiadanych możliwości badawczych, można zidentyfikować tylko huty, czy też

Oczywiście każda huta dokonuje modyfikacji składów podstawowych w celu otrzymania produktów o określonych właściwościach końcowych.

Oprócz podanych składników w szklach wystąpić mogą dodatkowe pierwiastki, w różnych proporcjach.

Poza tym w szklach obecna jest cała gama pierwiastków śladowych pochodzących z zanieczyszczeń surowców, dodawanej stłuczki szklanej

czynnika załamania światła szkieł (ang. RI – refractive index). Oprócz składu chemicznego szkła, który nadaje pierwotną (początkową) wartość RI, ulega ona zmianom w trakcie dalszej obróbki wyrobu. Ze względu na fakt, że produkty szklane powstają w wysokich temperaturach, a następnie są chłodzone do temperatury otoczenia, w szkłe „zamrażane” (zachowywane) są naprężenia,

Przykłady składów pierwiastkowych różnych szkieł otrzymane metodą spektralnej analizy emisyjnej
Examples of elemental composition of various glass obtained through spectral emission analysis

Pochodzenie	Si	Na	Mg	Ca	Al	Mn	Fe	Sn	Ti	Cu	Ag	Zr	Pb	As	Ba	Sb	B	Ni	P	Cr
Datsun (szyba samochodowa hartowana)	++ +	++ +	+ +	++	++	śl	śl	śl	+	śl	śl	śl								
Fiat (szyba samochodowa hartowana)	++ +	++ +	+ +	+	++	śl	śl	śl	+	śl	śl	śl								
Passat (szyba samochodowa hartowana)	++ +	++ +	+ +	+	++	śl	śl	śl	+	śl	śl	śl	śl	śl						
Polonez (szyba samochodowa klejona)	++ +	++ +	+ +	++	+	śl	śl	śl	+	śl	śl	śl								
Klosz reflektora samochodowego	++ +	++ +	+ +	++	++	śl	śl		+	śl		+	+		+	+	śl			
Opakowanie szklane (butelka zielona)	++ +	++ +					śl		+	śl	śl	śl								
Szyba okienna brązowa	++ +	++ +	+ +	++	++	+	+		+	+	śl	+	śl					śl	+	
Szyba okienna zwykła	++ +	++ +	+ +	++	++	śl	śl		+	śl	śl	+								
Huta Kunice (tafla ciągniona - 07.1981)	++ +	++ +	+ +	+	++	+	śl		+	śl	śl	+								
Huta Kunice (tafla ciągniona - 06.1982)	++ +	++ +	+ +	+	++	+	śl		+	śl	śl	+								
Szkło specjalne	+	++	+	śl	++ +	śl	śl		śl	++		śl	śl	śl	+		+		+	śl

+++ , ++ – pierwiastki główne,
 + – pierwiastki dodatkowe,
 śl. – pierwiastki śladowe (przeważnie są to już pierwiastki charakterystyczne, ale nie wszystkie),
 śl. – pierwiastki śladowe (pierwiastki charakterystyczne*),

*Pojęcie „pierwiastki charakterystyczne” zostało utworzone na potrzeby chemii kryminalistycznej (chemia analityczna śladów kryminalistycznych, które nie zawsze są „analityczne” w połączeniu m.in. z materiałoznawstwem) i określa ono te pierwiastki, które dostały się do danego materiału w sposób przypadkowy i dzięki temu można rozróżnić poszczególne partie wytopów. Nie są one stałymi składnikami dodawanymi zgodnie z polskimi, branżowymi czy zakładowymi normami. Pochodzą przeważnie z dodawanej stłuczki szklanej, złomu, makulatury itp. Przeważnie występują na poziomie śladowym (Zeszyt Metodyczny nr 10).

Tabela 8

Składy pierwiastkowe [ppm] dwóch próbek szkieł oznaczone metodą LA ICP MS
Elemental compositions [ppm] of two glass samples determined with LA ICP MS method

Szkło	Mg25	Al27	Si29	Ca42	Ti49	V51	Mn55	Zn66	Ga71	Rb85	Sr88	Y89	Zr90
A	27088	3612	336555	64473	101	1,53	41,89	5,78	0,54	4,01	95,8	1,03	19,4
B	27747	4529	336556	60362	141	1,37	140	4,53	0,64	2,18	42,2	2,71	37,7
Szkło	Nb93	Sn118	Sb123	Ba137	La59	Ce140	Pr141	Nd143	Gc157	Hf178	Pb268	Th292	U238
A	0,56	6,86	0,15	59,9	1,37	2,52	0,26	0,96	0,22	0,5	2,32	0,37	0,85
B	0,27	9,03	0,05	18,8	2,56	5,05	0,53	1,97	0,42	0,98	1,39	0,62	0,42

które są obrazem zmian zachodzących w czasie stygnięcia masy szklarskiej, co ma wpływ na współczynnik załamania światła. Dodatkowymi czynnikami mającymi wpływ na powierzchniowe zmiany RI są takie elementy, jak: metalowe formy (np. produkcja opakowań szklanych), czy też stół cynowy stosowany w produkcji szkła float. Procesy te powodują

również, że szkło stać się może niejednorodne między warstwami. W celu ujednoczenia nazw przy opisie poszczególnych powierzchni i warstwa w niniejszym artykule przyjęto:

1. **Szkło płaskie ciągnięte:** jedna warstwa powierzchniowa jako powierzchnia 1 (ang. surface 1), druga warstwa powierzchniowa jako po-

wierzchnia 2 (ang. surface 2), warstwy między nimi jako warstwy wewnętrzne (ang. bulk) (kolejność oznaczeń powierzchni 1 i 2 nie ma znaczenia).

2. **Szkło płaskie float:** warstwa zewnętrzna z cyną jako powierzchnia float (ang. float surface), warstwa wewnętrzna bez cyny jako powierzchnia niefloat (ang. not-float surface), war-

stwy między nimi jako warstwy wewnętrzne.

3. **Opakowania szklane itp.:** warstwa zewnętrzna (na zewnątrz opakowania), jako powierzchnia zewnętrzna (ang. external surface), warstwa wewnętrzna (od środka opakowania), jako powierzchnia wewnętrzna (ang. internal surface), warstwy między nimi jako warstwy wewnętrzne.

W czasie produkcji szkła płaskiego metodą tradycyjną (szkło płaskie ciągnięte), tzn. przez wyciąganie za pomocą mechanizmu ciągnącego masę szklaną z wanny szklarskiej, pod wpływem działania jednostronnie skierowanej siły, powstaje tafła szklana, która w momencie zastygania ma kontakt z obu stron z chłodniejszym powietrzem. Ze względu na jednakowe warunki stygnięcia szkła po obu powierzchniach tafli (powietrze) współczynnik załamania szkła praktycznie jest jednakowy w poprzek szyby we wszystkich warstwach.

Przy produkcji szkła płaskiego metodą float (szkło płaskie float), która jest najnowocześniejszą metodą formowania szkła płaskiego (zwaną inaczej termiczno-grawitacyjno-na-pięciową lub „pływającej taśmy szklanej”), masa szklarska wylewana jest na roztopioną cynę, co gwarantuje otrzymanie idealnej powierzchni, jednak procesy zachodzące w czasie stygnięcia (z jednej strony roztopiony metal, a z drugiej atmosfera gazu obojętnego lub redukcyjnego) powodują, że otrzymywana szyba charakteryzuje się:

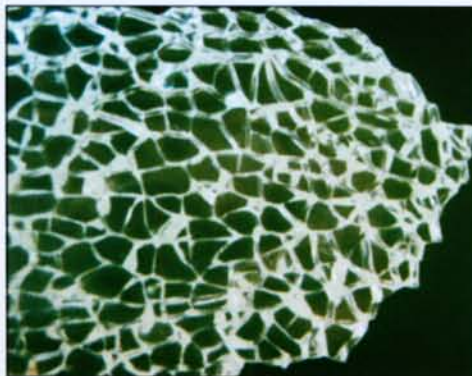
1) zmiennością współczynnika załamania światła od jednej powierzchni do drugiej,

2) obecnością cyny i innych zanieczyszczeń na powierzchni, która miała kontakt ze stołem „cynowym” oraz jej fluorescencją pod wpływem promieniowania UV o długości 245 nm.

Szkło float wykorzystywane jest między innymi do produkcji szkła bezpiecznego (szyby hartowane i klejone), które ma zastosowanie m.in. w motoryzacji.

Szkło bezpieczne hartowane jest to szkło płaskie, które po rozgrzaniu

do temperatury mięknienia zostaje uformowane, a następnie gwałtownie schłodzone. Dzięki temu procesowi następuje „zamrożenie” w szkłe naprężeń, a dodatkowo jego wytrzymałość wzrasta kilkakrotnie (5÷7 razy). Charakterystyczną cechą tego szkła jest sposób pęknięcia w razie rozbicia. Pęka ono na drobne, rzędu 3÷15 mm kawałki w kształcie wieloboków o tępych krawędziach (ryc. 10).



Ryc. 10. Charakterystyczne popęknięcia szyby hartowanej

Fig. 10. Characteristic cracks of tempered glass

W szkłe hartowanym w zewnętrznych warstwach występują dość duże siły ściskające, w wewnętrznych – rozciągające. Powstały układ naprężeń powoduje podwyższenie wytrzymałości mechanicznej i odporności termicznej szkła. Grubość każdej z tych warstw obliczyć można wg wzoru Bartieniewa [13, s. 212]:

$$n = a - 0,27$$

gdzie:

n – grubość warstw zewnętrznych, w których występują siły ściskające,
a – połowa grubości szyby.

Najłatwiej daje się hartować proste płyty szklane o grubości 6 mm, ale hartowane są też płyty grubości 3÷5 mm. W płytach cieńszych niż 3 mm nie osiąga się dostatecznego zahartowania. Przed procesem hartowania płyty są krojone w celu nadania im ostatecznego kształtu. Następnie są one szlifowane i mają polerowane obrzeża.

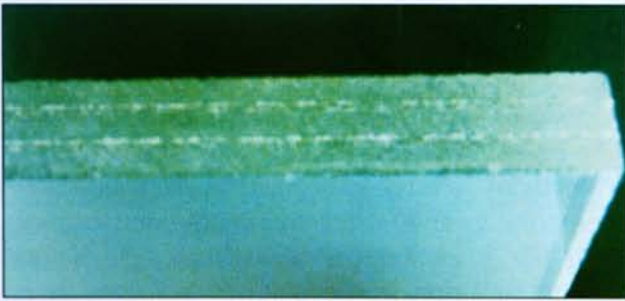
Szkło hartowane stosowane jest do produkcji wszystkich szyb w samochodzie (przednie, boczne, tylne).

Omawiając szkło hartowane warto wspomnieć o szkłe półhartowanym

[16] (ang. heat strengthened), które jest szkłem pośrednim między szkłem hartowanym bezpiecznym a szkłem odprężonym. Naprężenia powierzchniowe w takim szkłe są na poziomie 35÷70 N/mm² (szkło hartowane to wartości na poziomie 100÷120 N/mm²). Pęka ono w trakcie rozbicia, podobnie jak szkło odprężone (powstają odłamki ostro zakończone). Szkło półhartowane znalazło zastosowanie tam, gdzie oszklenie musi mieć większą wytrzymałość i jednocześnie konstrukcja powinna być lżejsza niż konstrukcja ze szkła hartowanego. Jest ono również tańsze od szkła hartowanego.

Szkło bezpieczne klejone składa się przynajmniej z dwóch płyt szklanych trwale połączonych na całej powierzchni specjalną folią (ryc. 11). Szkło to po rozbiciu zachowuje kształt szyby oraz pozostaje przejrzyste, ponieważ od miejsca uderzenia powstaje splot promieniście rozchodzących się pęknięć. Ponadto szkło klejone może być produkowane w wykonaniu specjalnym, wówczas jedna z szyb składowych lub folia ma określone właściwości. Do produkcji szkła klejonego stosuje się szkła płaskie najlepszej jakości produkowane metodą float. Warstwę pośrednią między tafłami szyby stanowi uplastyczniona folia np.: PVB (poliwinylbutyral). Szkło klejone stosowane jest m.in. do produkcji przednich szyb samochodowych (nie jest stosowane do szyb bocznych i tylnych).

W produkcji szkła płaskiego metodą walcowania (polegającą na odpowiednim rozgniataniu plastycznej masy szklanej za pomocą walców) otrzymywane są przede wszystkim szyby zbrojone, ornamentowe (wzorzyste), mleczne (przeznaczone na płytki wykładziny ściennej), surowe lustrzane itp. (ryc. 12). W technice tej stopiona w wannie masa szklana, ostudzona do odpowiedniej lepkości, spływa do zasilacza strumieniowego, składającego się z dwóch kształtek ogniotrwałych, zwanych progiem i mostem. Masa rozlewana jest do ustalonej szerokości i spływa szeroką strugą między walce. Walce zginiatają masę kształtując z niej ta-

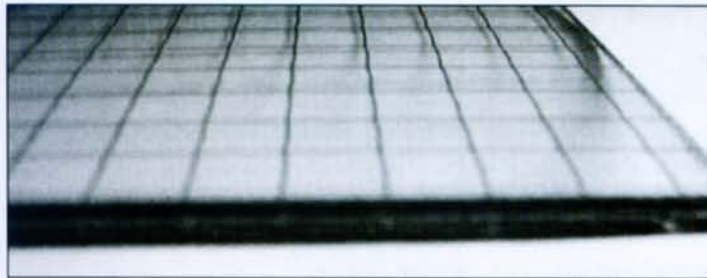


Ryc. 11. Szyba klejona z widocznymi dwiema cienkimi warstwami folii

Fig. 11. Glued glass with visible two thin foil layers

śmę o określonej grubości i szerokości. Przy produkcji szkła zbrojonego zestaw walców jest rozszerzony o dwa dodatkowe. Jeden wprowadza do masy szklanej metalową siatkę, a drugi służy do wygładzenia (polerowania) taśmy po ukształtowaniu w walcach głównych.

W przypadku produkcji szkła wytłaczanego (opakowania szklane, klosze reflektorów itp.) roztopiona masa szklana wprowadzana jest ręcznie (metoda zanikająca), przez ssanie, kroplą lub strumieniem do urządzenia formującego. Formowa-



Ryc. 12. Szyba zbrojona (z lewej) i szyba ze wzorkiem (z prawej) otrzymane techniką walcowania

Fig. 12. Armoured glass (left) and patterned glass (right) obtained through rolling method

nie wyrobu następuje w żeliwnej formie wraz z wytłocznikiem, który jest czynnikiem wymuszającym nadanie kształtu. W celu utrudnienia przylepiania się szkła do formy m.in. stosuje się pokrywanie powierzchni stykających się z masą szklaną warstwą metali szlachetniejszych, przeważnie chromem. Stosowane mogą być również smary tworzące na powierzchni części formujących warstwą izolującą. Skład stopów, z których produkowane są formy, też ma wpływ na to zjawisko. Jak widać, stosowanie dodatkowych substancji

może wpływać na obraz pierwiastkowy szkła różnicując powierzchnię zewnętrzną od warstw wewnętrznych i powierzchni wewnętrznej wyrobu, analogicznie do stołu cynowego w technologii float. Ważnym procesem w tej technologii jest otapianie, które stosuje się w celu usunięcia głównej wady wytłaczanych wyrobów, tj. chropowatości powierzchni, oraz nadania im właściwego połysku. Zasada tej operacji technologicznej polega na doprowadzeniu powierzchniowej warstewki szkła do takiej lepkości, aby stało się ono znów ciekłą masą szklaną, wówczas napięcie powierzchniowe występujące w masie spowoduje wygładzenie powierzchni. Wykorzystuje się przy tym małą przewodność cieplną szkła, umożliwiającą ogrzanie warstw zewnętrznych do temperatury mięknięcia szkła, podczas gdy wewnętrzne warstwy za-

chowują dużą lepkość, uniemożliwiającą istotne zniekształcenie wyrobów. W tej technologii produkowane są m.in. klosze do reflektorów samochodowych, którym w czasie formowania dodatkowo nadawana jest specyficzna rzeźba optyczna po stronie wewnętrznej (tzw. ryfle) ukierunkowująca światło w pożądanym kierunku. Ponadto mają one wytłoczone charakterystyczne oznaczenia literowo-cyfrowe, umożliwiające określenie marki samochodu. W zależności od miejsca pomiaru klosze mają różną grubość (ok. 3+8 mm).

Warto w tym miejscu wspomnieć o znajdującej się w BKA w Wiesbaden niemieckiej bazie danych LUNA, w której zgromadzone są informacje dotyczące opisów znajdujących się na powierzchniach poszczególnych typów kloszy reflektorów samochodowych. Na jej podstawie można szybko zidentyfikować markę samochodu, z którego pochodzi reflektor. Oczywiście im mniej zabezpieczonych na miejscu zdarzenia fragmentów, a zatem odczytanych oznaczeń, tym możliwości identyfikacji będą bardziej ograniczone. Z bazy tej polscy eksperci mogą korzystać za pośrednictwem autora tej publikacji.

Wydmuchiwanie masy szklanej jest najbardziej uniwersalną metodą kształtowania masy szklanej umożliwiającą wytwarzanie wyrobów rozmaitych kształtów, wielkości i przeznaczenia. Polega ona na kształtowaniu plastycznej masy szklanej ciśnieniem powietrza wytworzonym i działającym wewnątrz porcji masy oraz działaniom sił zewnętrznych (metalowej formy) przykładanych do



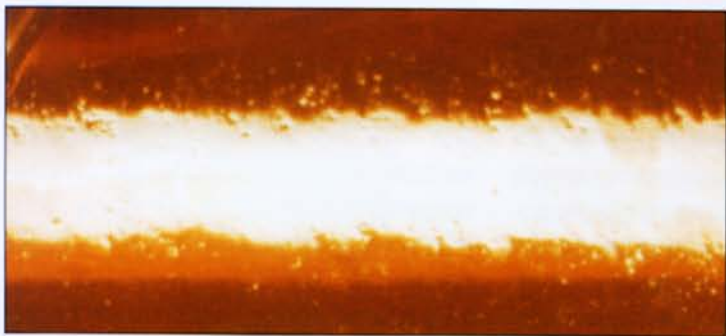
porcji masy dla nadania jej pożądanego kształtu. Wytwarzanie tą metodą wyrobów prowadzone może być ręcznie z wykorzystaniem piszczeli lub automatycznie (mechaniczno-pneumatycznie). Z punktu widzenia kryminalistyki (ilości spotykanych śladów) znaczenie ma sposób drugi, który służy do produkcji opakowań szklanych, a w tym butelek. W tej metodzie kropla masy szklanej wprowadzana jest do przedformy, gdzie jest wciskana sprężonym powietrzem do przestrzeni między palcem a foremką główkową, w której formowana jest

główka butelki. Następnie sprężone powietrze wydmuchuje z tej porcji masy bańkę, która umieszczana jest w formie końcowej i rozdmuchuje bańkę nadając jej ostateczny kształt wyrobu. Po odpowiednim skrzepnięciu masy szklanej powłoki formy rozwierają się i wyrób przenoszony jest do odprężarki. W tej technologii wyrób w trakcie produkcji ma kontakt z jednej strony z metalową powierzchnią formy, a z drugiej – z powietrzem. Ma to wpływ na zmienność współczynnika załamania światła

czan miedziowy) – lazurowy, kobalt (tlenek kobaltu) – niebieski, mangan (dwutlenek manganu) – fioletowy lub fioletowoniebieski w szkłe sodowym, cer (tlenek ceru) – żółty, kadm i siarka (siarczki kadmu) – żółty, antymon i siarka (siarczki antymonu) – żółty, selen (selen i selenin sodowy) – czerwony, neodym (tlenek neodymu) – różowy, złotoczerwony, srebrnożółty. Przeważnie pierwiastki te można wykryć tylko bardzo czułymi metodami analitycznymi, ponieważ ilości metali są bardzo małe (np. przy barwieniu

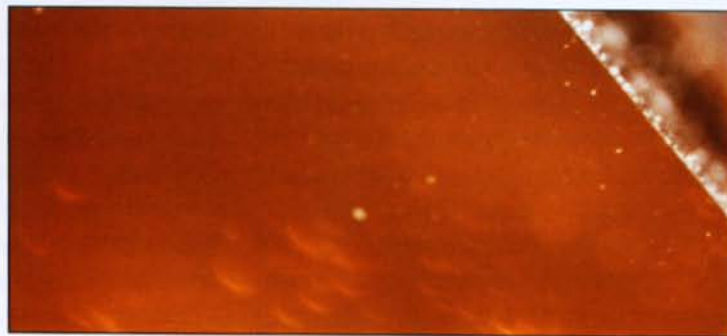
nych, ponieważ jedną z podstaw metod stosowanych w przetwórstwie szkła jest nanoszenie na jego powierzchnię cienkich warstw metali lub tlenków metali charakteryzujących się zdolnością pochłaniania lub odbijania promieniowania słonecznego. Ze względu na właściwości ochronne przed promieniowaniem słonecznym warstwy nanoszone na szkło można podzielić na trzy grupy:

- chroniące przed promieniowaniem słonecznym, bez wyraźnej ochrony przed promieniowaniem



Ryc. 13. Powierzchnia zewnętrzna butelki (powierzchnia ta miała kontakt z powierzchnią metalowej formy w czasie formowania)

Fig. 13. Bottle external surface (having been in contact with metal mould during moulding process)



Ryc. 14. Powierzchnia wewnętrzna butelki (powierzchnia ta miała kontakt ze sprężonym powietrzem w czasie formowania). W dolnej części ryciny widoczne nieostre zarysy porów widoczne poprzez szkło

Fig. 14. Bottle bulk (having been in contact with compressed air during moulding process). Visible blurred pore lines seen through the glass (bottom)

między obydwoma powierzchniami i warstwami wewnętrznymi, a także na wygląd powierzchni. Strona zewnętrzna ma powierzchnię lekko porowatą (pory bardzo płytkie, gładkie), natomiast powierzchnia wewnętrzna jest gładka (ryc. 13, 14).

Podczas barwienia szkła skład pierwiastkowy wzbogacony zostaje dodatkowo przez ślady metali ciężkich, które rozpuszczając się w masie szklanej nadają jej kolor. Przy analizie drobin, w przypadku których trudno jest ustalić ich pierwotny kolor, pojawienie się pierwiastka charakterystycznego dla danej barwy może pomóc w identyfikacji koloru [17]. Zwiększone stężenie żelaza i/lub Mn wskazywać może na kolor brunatny (stosowane tlenki żelaza, dwutlenek manganu), bez Mn to kolor zielononiebieski (tlenki żelazawe), żółtozielony lub żółtobrunatny (tlenki żelazowe). Obecność takich pierwiastków, jak: chrom (tlenek chromu) – kolor zielony, miedź (tlenek miedzi) – niebieskozielony, miedź i siarka (siar-

żółtem 1 część złota przypada na 50 000 części szkła). Należy również pamiętać, że niektóre związki (MnO_2 , NiO , preparaty cerowe, selen i jego związki) używane są do odbarwiania fizycznego szkła na zasadzie barwienia szkła kolorem dopełniającym.

Opisane technologie produkcji szkła wykorzystywane są do wyrobu przedmiotów najczęściej spotykanych jako ślady kryminalistyczne (szyby, butelki, klosze reflektorów). Należy zdawać sobie sprawę, że jest jeszcze szeroka gama wyrobów (szkło optyczne, szkło pianowe, proszki szklane, izolatory elektryczne, naczynia termosów, folia szklana, szkło krzemionkowe i wiele innych) do produkcji których stosuje się inne technologie. Ważnym również elementem jest przetwórstwo szkła polegające na wytwarzaniu wyrobów szklanych z uprzednio wyprodukowanego szkła surowego. Proces ten nie ma wpływu na skład pierwiastkowy warstw wewnętrznych, ale ulec może zmianie skład powierzchni zewnętrz-

niej. Są to tlenki odbijające (TiO_2 , Bi_2O_3), tlenki pochłaniające (tlenki mieszane na bazie Co, Fe, Cr, Ni: TiO_2 : Pd, TiO_2 : Au), metale półprzewodnikowe, pochłaniające (tlenki Ni, Cr, stałe szlachetne, specjalne stopy Si);

- chroniące przed promieniowaniem cieplnym, a wykazujące dobrą przepuszczalność w zakresie widzialnym. Są to półprzewodniki (In_2O_3 , Sn, SnO, SnO_2 : Sb i F, Cd_2SnO_4 : In lub Al), metale selektywne (Au, Ag, Cu z warstwą ochronną z tlenków tytanu i bizmutu);

- chroniące przed promieniowaniem cieplnym i widzialnym. Są to metale selektywne (Au, Ag, Cu z warstwą ochronną z tlenków tytanu i bizmutu, ZnS i Ni Cr).

Zmiany w składzie pierwiastkowym powierzchni zewnętrznych następują również w czasie uszlachetniania opakowań szklanych (zwiększenie odporności mechanicznej), przez termochemiczną powierzchnię obróbkę szkła. W czasie tego pro-

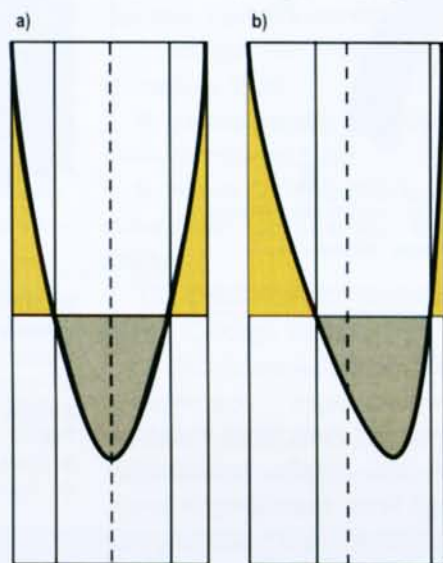
cesu nanoszone są tlenki metali Ti, Sn, Al, Zr, Zn, Fe, Ni i inne. Stosowane jest też uszlachetnienie wewnętrznych powierzchni opakowań w celu poprawy właściwości chemicznych szkła. W tym przypadku używa się związków chemicznych, które modyfikują skład powierzchni, np. przez zmniejszenia zawartości alkaliów na powierzchni szkła pod wpływem siarczanu amonowego w wysokiej temperaturze. Stosowane są również takie związki, jak: kwas solny, kwas siarkowy lub ich mieszanina, związki siarki, amonu, glinu, organiczne itp.

Stosowane w tych procesach operacje termiczne (grzanie i chłodzenie) powodują, że ulega zmianie również współczynnik załamania światła w całym wyrobie lub tylko w warstwach zewnętrznych, co może utrudnić lub uniemożliwić identyfikację huty lub pierwotnej grupy wyrobów.

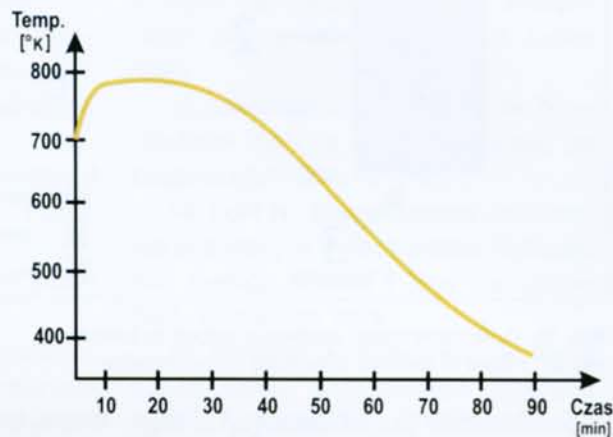
Odprężanie jest ważnym etapem w technologii produkcji szkła, ponieważ wpływa ono znacząco na ostateczną wartość współczynnika załamania światła w szkłe, jak również jego zmienność w poszczególnych warstwach wyrobu (powierzchnia zewnętrzna, warstwy wewnętrzne, powierzchnia wewnętrzna). W czasie stygnięcia masy w ostygniętym szkłe pozostają naprężenia. Są to siły wewnętrzne działające między cząsteczkami szkła, ściskając je w pewnych warstwach, a rozciągając w innych. Zjawisko to jest powodowane głównie małą przewodnością cieplną szkła. Na skutek tego warstwy zewnętrzne masy szklanej stygną przez wypromieniowywanie ciepła znacznie szybciej niż przewodzone jest ono z wewnętrznych cieplejszych warstw. Z tego powodu powstają duże różnice temperatury między warstwami szkła. Ponieważ czas stygnięcia i krzepnięcia poszczególnych warstw masy szklanej jest różny, ich budowa wewnętrzna po skrzepnięciu też jest różna. Po-

wstające w szkłe naprężenia trwałe mają zawsze taki układ, że w zewnętrznych warstwach występują siły ściskające, natomiast w wewnętrznych rozrywające, przy czym warunki

ważnie nieregularny i niesymetryczny, co wpływa na zmienność współczynnika załamania światła w takich wyrobach. W celu likwidacji naprężeń lub przynajmniej ich zmniejszenia



Ryc. 15. Schemat rozkładu sił wewnętrznych (naprężeń) w szkłe: a) rozkład symetryczny, b) rozkład asymetryczny
Fig. 15. Distribution of internal forces in glass: a) symmetrical distribution, b) asymmetrical distribution

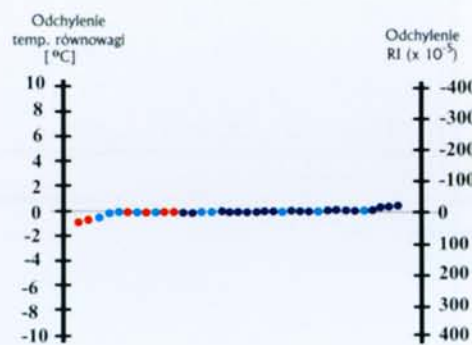


Ryc. 16. Wykres przebiegu procesu odprężania
Fig. 16. Annealing curve

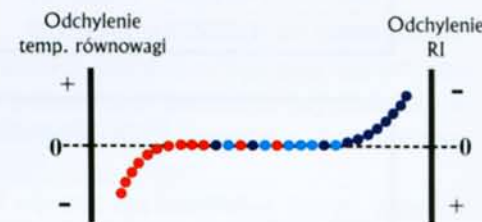
ciem trwałości jest ich symetryczne rozłożenie (ryc. 15). Złożone kształty wyrobów i niejednakowa grubość ścianek powodują, że na skutek niekorzystnych warunków stygnięcia rozkład tych naprężeń bywa prze-

szczenia do wartości dopuszczalnych stosowany jest proces odprężania. Jest on prowadzony w odprężarkach (piecach), w których można ogrzewać wyroby do ustalonej temperatury, a następnie studzić z określoną szybkością (ryc. 16).

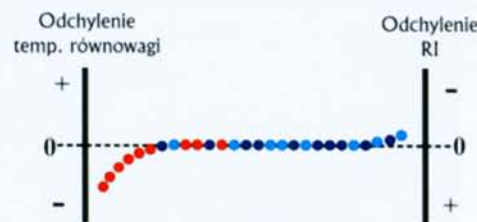
Przedstawione procesy wpływają na współczynnik załamania światła w szkłe, tak jak to było już sygnalizowane. Anomalie te zostały przebadane w różnych produktach szklanych przez: Zoro J.A., Locke J., Day



Ryc. 17. Brak efektów powierzchniowych dla pomiarów RI (brak anomalii)
Fig. 17. Lack of surface effects for RI measurements (no anomalies)



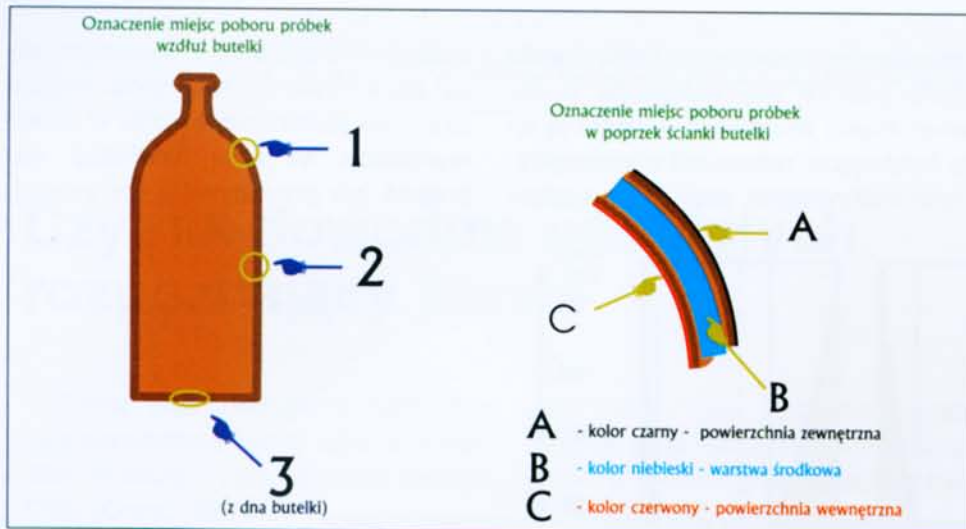
Ryc. 18. Pozytywny efekt RI dla powierzchni 1 i negatywny efekt RI dla powierzchni 2
Fig. 18. Positive RI effect for surface 1 and negative RI effect for surface 2



Ryc. 19. Pozytywny efekt RI dla powierzchni 1
Fig. 19. Positive RI effect for surface 1



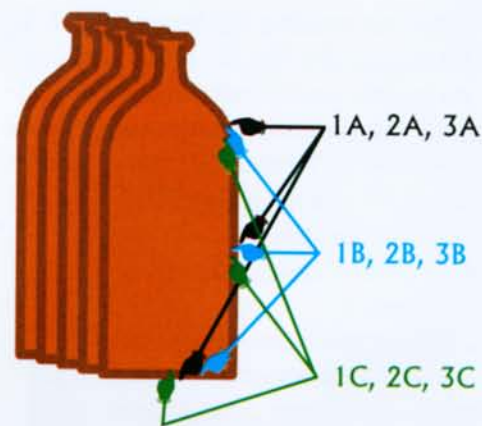
Ryc. 20. Negatywny efekt RI dla powierzchni 2
Fig. 20. Negative RI effect for surface 2



Ryc. 21. Oznaczenie miejsc pobierania próbek do badań
Fig. 21. Places of recovery of samples for examination

R.S., Badmus O., Perryman A. [18], którzy pokazali, że wartość współczynnika załamania światła w szkłe zmienia się od jednej powierzchni do drugiej, przy czym najbardziej stabilny jest on między nimi, tzn. w warstwach wewnętrznych. Charakter zmian jest różny i zależy od stoso-

wanej technologii związanej z wykorzystaniem np. stołu cynowego w technologii float, metalowych form w produkcji opakowań szklanych, metalowych walców w produkcji szkła walcowanego itp. Wpływ na te anomalie mają najprawdopodobniej także: grubość szkła, czas kontaktu



Ryc. 22. Miejsca pobrania próbek dla wyników w tabeli 9 (w poprzek ścianek butelek: A – powierzchnia zewnętrzna, B – warstwy wewnętrzne, C – powierzchnia wewnętrzna oraz pobieranych z trzech poziomów: przegięcie, środek, dno)
Fig. 22. Places of collection of samples (results in Table 9): A – external surface, B – bulk, C – bulk, samples collected from three levels

powierzchni z metalową formą, szybkość stygnięcia itp. Przykłady tych zmian (wykresy teoretyczne) przedstawiają ryc. 17–20 [18].

Tabela 9
Wyniki pomiarów zmienności współczynnika załamania światła w zależności od miejsca pobrania
Results of RI variations depending on places of collection

Wyniki dla powierzchni zewnętrznych (1A, 2A, 3A) poszczególnych butelek						Podsumowanie p owierzchni A z pięciu butelek
	butelka 1	butelka 2	butelka 3	butelka 4	butelka 5	
średnia	1,52216	1,52228	1,52218	1,52218	1,52228	1,52222
SD	0,00008	0,00018	0,00025	0,00017	0,00014	0,00016
min	1,52208	1,52217	1,52198	1,52204	1,52218	1,52198
max	1,52223	1,52249	1,52246	1,52237	1,52244	1,52249

Wyniki dla warstw wewnętrznych (1B, 2B, 3B) poszczególnych butelek						Podsumowanie warstw B z pięciu butelek
	butelka 1	butelka 2	butelka 3	butelka 4	butelka 5	
średnia	1,52177	1,52177	1,52175	1,52173	1,52174	1,52175
SD	0,00003	0,00003	0,00003	0,00002	0,00000	0,00002
min	1,52174	1,52174	1,52172	1,52171	1,52174	1,52171
max	1,52180	1,52180	1,52177	1,52175	1,52174	1,52180

Wyniki dla powierzchni wewnętrznych (1C, 2C, 3C) poszczególnych butelek						Podsumowanie p owierzchni C z pięciu butelek
	butelka 1	butelka 2	butelka 3	butelka 4	butelka 5	
średnia	1,52155	1,52161	1,52157	1,52156	1,52158	1,52157
SD	0,00005	0,00003	0,00002	0,00006	0,00002	0,00002
min	1,52150	1,52158	1,52155	1,52150	1,52155	1,52150
max	1,52159	1,52164	1,52159	1,52160	1,52159	1,52164

* dla każdego punktu wykonano pomiary RI krawędzi co najmniej pięciu drobin

W Wydziale Chemii CLK KGP przeprowadzone były badania zmienności współczynnika załamania światła w brązowych szklanych butelkach o poj. 0,5 l pochodzących bezpośrednio z linii produkcyjnej Huty Szkła „Wyszków”. Badana była zmienność RI w zależności od miejsca pobrania próbki z butelki, tj. wzdłuż butelki oraz w poprzek ścianki (powierzchnia zewnętrzna, warstwa wewnętrzna i powierzchnia wewnętrzna).

Zbadano również zmienność współczynnika załamania światła w czasie na podstawie pomiarów próbek pobranych z wewnętrznych warstw butelek wyprodukowanych w latach 1999–2003 na tej samej linii technologicznej.

Miejsca pobierania próbek z butelek oraz ich oznaczenia przedstawiono na ryc. 21 i 22.

Do badań wybierano po pięć drobin z każdego badanego miejsca, przy czym zwracano szczególną uwagę, aby ich kształt gwarantował otrzymanie prawidłowego kontrastu. Drobiny powierzchniowe pobierane były przez nacięcie powierzchni nożem do szkła zaopatrzonym w kółko ze stali utwardzanej. Kółko prowadzone niezbyt mocno po powierzchni miażdżyło ją tworząc rysę, na brzegach której powstawały bardzo cienkie „łuski” szkła, gwarantujące pomiar RI powierzchni. Próbki z warstw wewnętrznych pobierano po uprzednim stłuczeniu wybranego kawałka szkła. Aby nie pomylić ich z drobinami powierzchniowymi,

przed rozbiciem fragmentu butelki powierzchnie były malowane flamastrzem. Do badań wyszukiwano drobin, których żadna ze stron nie nosiła śladów tuszu. Wyniki przedstawiono w tabeli 9.

Przeprowadzone badania wykazały wpływ technologii (np.: stosowanie

form) na współczynnik załamania światła w szkłe. Największa zmienność RI wystąpiła dla powierzchni zewnętrznej, dla których otrzymano maksymalne wartości SD (od 8×10^{-5} do 25×10^{-5}). W przypadku pozostałych warstw (warstwy wewnętrzne i powierzchnia wewnętrzna – kontakt

Tabela 10

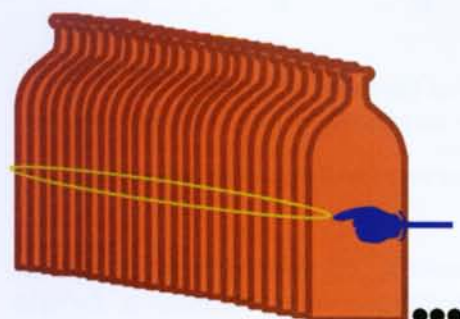
Wyniki pomiarów współczynnika załamania światła próbek pobranych z warstw wewnętrznych środkowych części butelek wyprodukowanych w latach 1999–2003 na tej samej linii technologicznej

Results of RI of samples collected from bulk manufactured in the period between 1999–2003 in the same technological line

Lp.	Data produkcji	RI		
1	19-05-1999	1,52135		
2	19-05-1999	1,52134		
3	2-06-1999	1,52103		
4	19-06-1999	1,52106		
5	26-06-1999	1,52121		
6	1-07-1999	1,52130		
7	8-07-1999	1,52123		
8	20-07-1999	1,52126		
9	31-07-1999	1,52139		
10	1-09-1999	1,52111		
11	30-09-1999	1,52114		
12	10-08-1999	1,52117		
13	24-10-1999	1,52112		
14	15-11-2000	1,52132		
15	15-01-2001	1,52118	średnia	1,52121
16	19-01-2001	1,52132	SD	0,00011
17	17-02-2001	1,52120	min	1,52103
18	24-02-2001	1,52105	maks.	1,52139
19	5-09-2001	1,52172		
20	28-10-2002	1,52182		
21	27-11-2002	1,52185		
22	28-05-2003	1,52175		
23	18-07-2003	1,52152	średnia	1,52164
24	17-06-2003	1,52156	SD	0,00017
25	5-08-2003	1,52137	min	1,52137
26	8-09-2003	1,52158	maks.	1,52185

zmiana technologii

średnia 1999 + 2003	1,52134
SD	0,00024
min	1,52103
maks.	1,52185



Ryc. 23. Miejsca pobrania próbek do zbadania zmienności RI w szkłe butelkowym z lat 1999–2003

Fig. 23. Places of collection of samples for examination of RI variation in the period between 1999–2003 in bottle glass

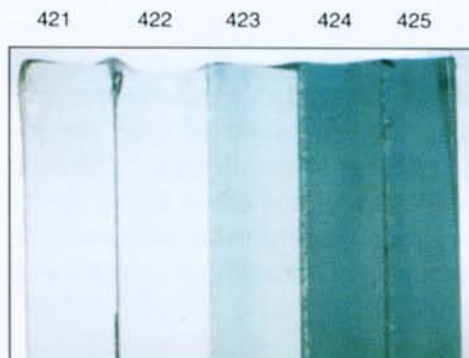
z powietrzem) wartości SD są dużo mniejsze (średnia 2×10^{-5}). Zbadana zmienność w „czasie” współczynnika załamania światła w szklach (ryc. 23 i tabela 10) pobieranych z warstw wewnętrznych części środkowych butelek wyprodukowanych w latach 1999–2003 jest znacząca i wynosi $SD = 24 \times 10^{-5}$ ($SD = 11 \times 10^{-5}$ – do zmiany technologii i $SD = 17 \times 10^{-5}$ – po zmianie technologii).

Różnice RI między warstwami wskazują, że do badań porównawczych należy pobierać drobiny ze wszystkich warstw śladu porównawczego. Ponadto dość duża zmienność współczynnika załamania światła warstw wewnętrznych w próbkach pobieranych w latach 1999–2003 wskazuje, że dopuszczalna tolerancja odchyień w procesie technologicznym produkcji butelek jest wystarczająca do ich zróżnicowania (a przynajmniej ich części), co z punktu kryminalistyki jest bardzo korzystne.

Innym przykładem wpływu technologii na zmianę wartości współczynnika załamania światła jest zmiana barwy (odcienia) tafli szklanej. Badania wykonano dla szyby float, której barwa zmieniana była od bezbarwnej do jasnozielonej (ryc. 24) w sposób ciągły, przy zachowaniu tej samej grubości. Proces trwał ok. 8 dni, a próbki pobierane były:

1. Próbka 1 (kod w bazie danych „421”) – czas pobrania: 17.02.2003; 15⁰⁰ (bezbarwna),
2. Próbka 2 (kod w bazie danych „422”) – czas pobrania: 19.02.2003; 2³⁵,
3. Próbka 3 (kod w bazie danych „423”) – czas pobrania: 19.02.2003; 16³⁵,
4. Próbka 4 (kod w bazie danych „424”) – czas pobrania: 21.02.2003; 6²⁰,
5. Próbka 5 (kod w bazie danych „425”) – czas pobrania: 25.02.2003; 0²⁰ (jasnozielona).

Materiał do pomiarów współczynnika załamania światła pobierano w taki sam sposób jak przy badaniu wcześniej opisanych butelek. Wyniki pomiarów i ich charakter przedsta-



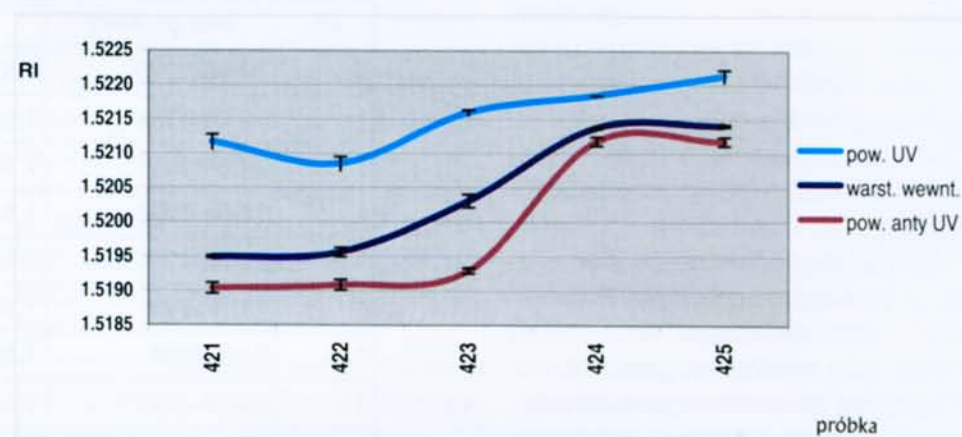
Ryc. 24. Obraz pięciu badanych próbek szkła float – wyraźnie widoczne przejście od szkła bezbarwnego (lewa strona) do jasnozielonego (prawa strona)

Fig. 24. Five examined float glass samples – visible transition from transparent glass (left) to light green (right)

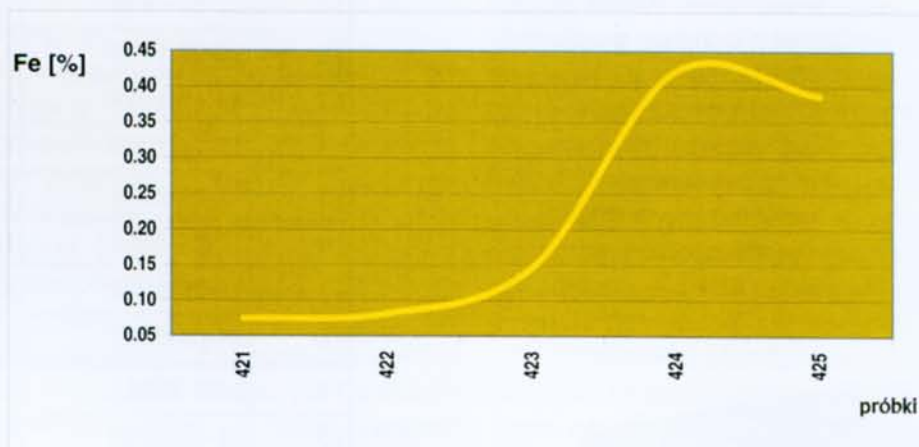
wierzchnia float (nie można wykluczyć wpływu cyny na osłabienie zmian), a najmocniej powierzchnia niefloat.

Przykład otrzymanych kompletnych wyników dla jednej z badanych próbek (próbka 421 bezbarwna) zawiera tabela 11, a graficzny obraz zmienności RI od powierzchni float do powierzchni niefloat widoczny jest na ryc. 27.

W obu opisanych badaniach (butelki i szkło float) próbki pobierane z powierzchni były bardzo cienkie (pobierane z miejsc na powierzchni zarysowanych nożem do cięcia



Ryc. 25. Zmiana RI poszczególnych warstw w czasie zmiany barwy tafli szkła float
Fig. 25. Change of RI of specific layers in relation to change of float glass colour



Ryc. 26. Zmiana zawartości Fe w czasie zmiany barwy tafli szkła float (pomiar powierzchni niefloat za pomocą spektrometru XRF ED X-lab 2000 firmy Spectro)
Fig. 26. Change of Fe content in colour transition of float glass (non-float surface measurement by means of XRF ED X-lab 2000 [Spectro] spectrometer)

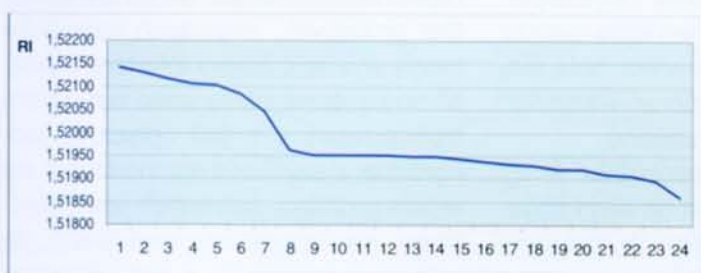
wione są na ryc. 25. Zmiana barwy spowodowana m.in. zmianą stężenia Fe (ryc. 26) miała wpływ na wartości RI, przy czym wyraźnie widać, że wpływ ten jest różny w poszczególnych warstwach (powierzchnia float, warstwy wewnętrzne, powierzchnia niefloat). Najsłabiej zareagowała po-

szkła), co gwarantowało pomiar współczynnika załamania światła warstw powierzchniowych. Ze względu na złą jakość drobin (bardzo cienkie), których obraz krawędzi w mikroskopie był bardzo słabo widoczny, co przekładało się na niską wartość zliczeń kontrastu kra-

Tabela 11

Wyniki pomiarów dla szkła float bezbarwnego (próbka 421)
Measurement result for transparent float glass (sample 421)

Lp.	Próbka	Grzanie		Chłodzenie		RI
		Temp. [°C]	Zliczenia krawędzi	Temp. [°C]	Zliczenia krawędzi	
1	421UV_g	61,49	11	60,72	22	1,52139
2	421UV_d	61,90	6	60,91	7	1,52128
3	421UV_c	62,37	5	61,13	12	1,52116
4	421UV_f	62,66	2	61,40	14	1,52106
5	421UV_e	62,67	16	61,64	12	1,52101
6	421UV_a	63,25	20	62,05	31	1,52083
7	421UV_b	64,17	9	63,28	29	1,52044
8	421anty_b	66,70	26	65,32	12	1,51961
9	421wnet_c	66,78	69	65,81	51	1,51951
10	421wnet_f	66,83	29	65,77	24	1,51951
11	421wnet_b	66,83	78	65,81	90	1,51950
12	421wnet_a	66,86	23	65,84	21	1,51949
13	421wnet_e	66,93	16	65,89	17	1,51947
14	421wnet_d	66,94	17	65,92	13	1,51946
15	421anty_g	67,13	17	66,01	29	1,51941
16	421anty_e	67,31	54	66,10	72	1,51936
17	421anty_d	67,47	37	66,25	45	1,51930
18	421anty_f	67,48	35	66,40	23	1,51927
19	421anty_h	67,66	15	66,57	15	1,51921
20	421anty_c	67,72	12	66,64	7	1,51919
21	421anty_a	68,01	11	66,84	27	1,51910
22	421anty_j	68,09	5	66,94	12	1,51906
23	421anty_i	68,45	3	67,22	6	1,51895
24	421anty_j	69,41	6	68,12	8	1,51861
					średnia	1,51980
					SD	0,000846



Ryc. 27. Graficzny obraz zmienności RI w szkłe float od powierzchni UV do powierzchni anti-UV

Fig. 27. Variability of RI in float glass from UV surface to anti-UV surface

wędzi (ang. edge count) – pomiary na poziomie kilku jednostek – wykonano test prawidłowości wyników. Polegał on na wykonaniu kilku pomiarów RI drobin pobranych w ten sam sposób z powierzchni wzorca BKA-5 (wartość certyfikowana

1,52240). Wyniki przedstawione w tabeli 12 wskazują, że mimo tak niskich wartości zliczeń otrzy-

wane wartości RI można przyjąć za prawidłowe.

Ujawnianie i zabezpieczenie do badań próbek szkieł dowodowych

W ostatnich latach najczęściej do badań dostarczane są szkła pochodzące z odzieży osób wybijających szyby boczne w samochodach osobowych (prawie 90% spraw). Około 9% to włamania do sklepów w połączeniu z wybicciem szyby wystawowej. Pojedyncze sprawy pochodzą z innych zdarzeń, gdzie rozbite były przedmioty szklane, w tym szkła z wypadków drogowych, które w latach 80. dominowały w badaniach kryminalistycznych.

Pierwszym etapem w sprawach, w których występuje odzież, jako materiał dowodowy, jest przeprowadzenie bardzo dokładnych oględzin. Muszą być prowadzone w warunkach gwarantujących ich prawidłowe wykonanie. Ze względu na fakt, że odzież może mieć różny stopień przyczepności szkieł do powierzchni, rozpakowywanie dowodów należy wykonywać na dobrze oświetlonym, oczyszczonym stole oględzinowym, na którym musi być rozłożony gładki papier. Oględziny przeprowadza się w różnym oświetleniu, pod różnymi kątami padania światła na badane powierzchnie, przegląda i wytrzepuje

Tabela 12

Wyniki pomiarów RI bardzo cienkich drobin powierzchniowych pobranych z powierzchni wzorca BKA-5

RI measurement results of very thin surface fragments collected from a surface of BKA-5 standard

Próbka	Grzanie		Chłodzenie		RI	
	Temp. [°C]	Zliczenia krawędzi	Temp. [°C]	Zliczenia krawędzi		
BKA-5	59,10	4	57,78	5	1,52236	
BKA-5	58,91	1	57,86	16	1,52238	
BKA-5	58,74	6	57,83	15	1,52241	
BKA-5	58,80	8	57,68	2	1,52243	
BKA-5	58,75	12	57,69	12	1,52244	
					średnia	1,52240
					SD	0,00003

kieszenie, fałdy itp. ze szczególnym zwróceniem uwagi na te miejsca, które mogłyby „złapać” większe odpryski. Ujawniane drobiny, w zależności od wielkości, należy zabezpieczyć w plastikowych szalkach Petriego lub fiolkach, w papierkach czy też na folii daktyloskopijnej. W opisie dowodu rzeczowego należy uwzględnić miejsce (miejsca) ujawnienia szkła (szkieł). W następnej kolejności należy poddać odzież trzepaniu, czesaniu, szczotkowaniu lub odkurzeniu, które mają na celu ujawnienie drobin i mikrodrobin ukrytych w materiale (wbitych w tkaninę). Można zastosować jedną z wymienionych technik lub kilka. Otrzymane wytrzepiny zsypuje się z arkusza papieru na plastikową szalkę Petriego. Ze stołu zbiera się również ewentualnie pozostawione ślady, przez zgarnianie ich np. tekturką do osobnej szalki.

Opisane czynności należy wykonać oddzielnie dla każdej dowodowej rzeczy. Trzeba również pamiętać, że w ramach wdrażanego systemu jakości konieczne jest udokumentowanie czystości podłoża, na które kładzie się i wytrzepuje dowody rzeczowe. Polega to na zebraniu, tak jak zbiera się otrzymywane wytrzepiny (ze stołu oględzinowego oraz z arkusza papieru) tzw. ślepej próby. Jeżeli nie znajdziemy w niej w badaniach mikroskopowych drobin szkła, można przystąpić do kolejnych oględzin. Jeżeli natomiast zostaną ujawnione, należy stół ponownie umyć, a papier wytrzepać lub użyć nowego. Czynności te powtarzamy, dopóki ślepa próba nie będzie zawierała drobin szkła.

Do zbierania wytrzepin stosowane mogą być również urządzenia pomocnicze, np. takie, jak przedstawiają ryc. 28 i 29. W przypadku lejka odzież wieszana jest nad nim i za pomocą trzepaczki jest delikatnie trzepana. W drugiej kolejności można zastosować np. szczotkowanie. Spadający z odzieży materiał (włókna, szkło, piasek itp.) zsuwa się po ściankach lejka do szalki Petriego umieszczonej u jego wylotu (miejsce niewidoczne na zdjęciu). Aby przyspieszyć osuwanie się, można delikatnie opukać części górne lejka. Po zakończe-



Ryc. 28. Stalowy lejek stosowany w BKA (Wiesbaden) do zbierania wytrzepin z odzieży
Fig. 28. Steel funnel used in BKA (Wiesbaden) for collection of shaken off clothes particles



Ryc. 29. Stalowa krata wykorzystywana w NFI (Rijswijk) do zbierania wytrzepin z odzieży
Fig. 29. Steel crate used in NFI (Rijswijk) for collection of shaken off clothes particles

niu procesu pobierania „wytrzepin” i usunięciu odzieży znad lejka, należy dodatkowo omieść powierzchnie wewnętrzne lejka, aby zebrać wszystko, co zostało z niej wytrzepane.

W przypadku stosowania kraty odzież rozkładana jest na niej i objimana plastikowym prętem. Wytrzepany materiał gromadzi się na metalowym blacie, z którego zgarniany jest tekturką na szalkę Petriego. W obydwu metodach zbierane są ślepe próby.

Po przeprowadzeniu oględzin odzieży należy ujawnione i zabezpieczone ślady poddać dokładnym oględzinom mikroskopowym. Dla fragmentów odpowiednio dużych określa się ich barwę, odcień, rodzaj (szkło hartowane, klejone, float, szyba ogrzewana), identyfikuje powierzchnię

z cyną (dotyczy szkieł float), mierzy grubość z dokładnością do 0,01 mm, opisuje wszelkie widoczne znaki i charakterystyczne zabrudzenia. Należy również zwrócić uwagę, czy dowodowe fragmenty można wykorzystać do „złożenia na całość” z materiałem porównawczym. Natomiast ujawnione drobiny szkła trzeba wybrać zwracając szczególną uwagę, aby nie pomylić ich z ostrokrawędzistymi ziarnami piasku, i umieścić na folii daktyloskopijnej. Ziarna piasku mają na swojej powierzchni miejsce (miejsca) lekko owalne lub wygładzone krawędzie. Takich elementów powierzchni nie mają drobiny szkła. W przypadku wątpliwości, czy ujawnione drobiny to szkło, wykorzystuje się mikroskop stereoskopowy z układem do światła spolaryzowanego (ryc. 30–32). Badanie to daje dobre efekty tylko w przy-

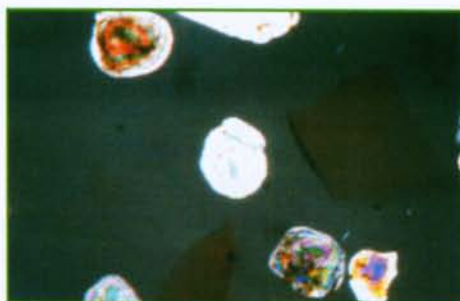
padku bardzo małych okruchów szkła. Dla grubszych, większych kawałków mogą wystąpić barwy interferencyjne. Mimo że teoretycznie szkło jest ciałem izotropowym, tzn. jest optycznie jednorodnym, a szybkość rozchodzenia się w nim promieni świetlnych jest jednakowa we wszystkich kierunkach, to jednak obserwuje się w nim właściwości charakterystyczne dla dwójłomnych ciał krystalicznych (takich jak kwarc, gips itp.). Związane jest to z utrwalonymi podczas produkcji naprężeniami w warstwach szkła.

Wybrane i zweryfikowane fragmenty oraz drobiny szkieł, jeżeli jest to konieczne, myje się i czyści. Szczególnie dotyczy to szkieł z butów oraz ujawnionych z dowodów rzeczowych ze zdarzeń, w których



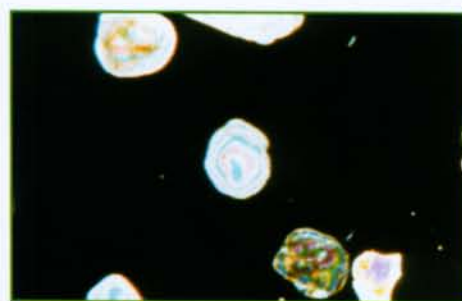
Ryc. 30. Obraz mikroskopowy piasku i szkła (nikole są równoległe). Drobiny szkła dobrze widoczne

Fig. 30. Microscopic image of sand and glass (nicols are parallel) – well visible glass particles



Ryc. 31. Obraz mikroskopowy piasku i szkła (nikole są nierównoległe). Drobiny szkła są ledwo widoczne. Ziarna piasku „świecą” – powstają różnokolorowe barwy interferencyjne.

Fig. 31. Microscopic image of sand and glass (nicols are not parallel) – poorly visible glass particles. Sand grains „glow” – colorful interference is formed.



Ryc. 32. Obraz mikroskopowy piasku i szkła (nikole są skrzyżowane). Drobiny szkła są niewidoczne. Ziarna piasku nadal są widoczne.

Fig. 32. Microscopic image of sand and glass (nicols are crossed) – glass particles are invisible. Sand grains are still visible.

pojawiła się krew. Mechaniczne mycie większych fragmentów nie sprawia problemów. Zabrudzone duże części szkła należy oczyścić pod kranem, ewentualnie umyć mydłem, opłukać w wodzie demineralizowanej i alkoholu, a następnie osuszyć papierowym ręcznikiem. W przypadku małych drobin pomocne może być wykorzystanie folii daktyloskopijnej do wstępnego oczyszczenia (oskrobania) ich powierzchni. Umieszczona na folii drobina jest przyklejona i nie odprysnie, a ponadto żelatyna odkleja oskrobane zanieczyszczenia w czasie przetaczania drobiny po jej powierzchni. W celu usunięcia pozostałych zabrudzeń i odtłuszczenia drobin przed dalszymi badaniami należy przenieść je do parowniczkii i dodać odpowiedni środek czyszczący (tabela 13).

Całość umieszcza się na 10 minut w kąpeli ultradźwiękowej. Następnie przepłukuje wodą demineralizowaną i alkoholem oraz osusza na bibule. Umyte odłamki szkła przenosi się na folię daktyloskopijną. Jeżeli jest to możliwe, korzystne jest wykonanie ich zdjęć cyfrowych ze skalą (np. na tle papieru milimetrowego).

Postępowanie ze szkłem stanowiącym materiał porównawczy

Na wstępie badań należy określić jego barwę, odcień, rodzaj (szkło hartowane, klejone, float, szyba ogrzewana), zidentyfikować powierzchnię z cyną (dotyczy szkieł

float), w co najmniej trzech miejscach zmierzyć grubość z dokładnością do 0,01 mm, opisać wszelkie widoczne znaki, charakterystyczne zabrudzenia. W przypadku szkła o krzywej powierzchni (szkło z klozsy, z reliefem, butelki, bańki żarówek, itp.) należy starać się za pomocą suwmiarki zmierzyć grubość największą i najmniejszą. Po umyciu szkła przeznaczonego do badań w wodzie demineralizowanej i wykluczeniu możliwości „składania na całość” z materiałem dowodowym należy pobrać z niego próbkę reprezentatywną dla śladu, biorąc pod uwagę wszystkie anomalie, które występują w szklach.

Tabela 13

Proponowane odczynniki do usuwania poszczególnych zabrudzeń

Suggested reagents used for removal of individual dirt

Rodzaj zanieczyszczenia	Środek czyszczący
ziemia, błoto, kurz	woda demineralizowana
krew	amoniak
tłuszcz	heksan lub chloroform
metal	kwasy solny

Metody pomiaru współczynnika załamania światła w szkle

Współczynnik załamania światła (RI) jest jedną z cech opisującą własności fizyczne szkieł. Na jego wartość mają wpływ skład chemiczny

oraz technologia produkcji wyrobów szklanych. Istnieje wiele metod spektrometrycznych i interferometrycznych służących do jego oznaczania, ale wymagają one dysponowania materiałem o określonej wielkości i kształcie geometrycznym, dlatego też nie są one przydatne do badań typowych śladów kryminalistycznych. Od wielu lat rozwijana jest natomiast metoda immersyjna (zanurzeniowa), która pozwala zmierzyć współczynnik załamania światła bardzo małych drobin szkła. Zasada metody opiera się na wykorzystaniu zjawiska przechodzenia światła przez dwa ośrodki (szkło – ciecz). Jeżeli zanurzymy fragment szkła w cieczy, której współczynnik załamania odpowiada współczynnikowi załamania szkła, to będzie ono niewidoczne. Jeżeli współczynniki będą się różnić, to widoczne będą zarysy szkła.

W przypadku zgodności współczynników załamania światła szkła i cieczy nie występuje na krawędziach szkła załamanie ani odbicie promieni światła, natomiast w przypadku różnych współczynników nastąpi jego załamanie. Sposób załamania zależy od tego, czy ciecz ma większy, czy też mniejszy współczynnik załamania w stosunku do szkła. Jeżeli szkło ma większy współczynnik załamania, to promienie zostaną ugięte do wnętrza szkła, natomiast w przypadku odwrotnym nastąpi ono na zewnątrz fragmentu szkła. Podczas obserwacji tego zjawiska pod mikroskopem widoczna bę-

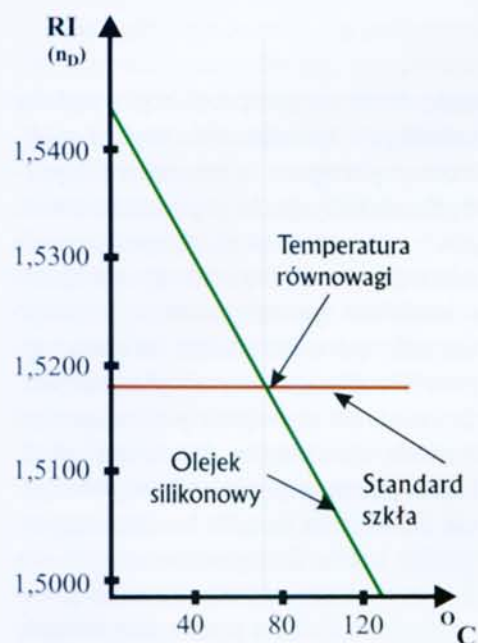
dzie świetlna obwódka występująca wzdłuż krawędzi obserwowanego fragmentu szkła, która w zależności od odległości obiektu od obserwowanego przedmiotu robi wrażenie, że znajduje się po zewnętrznej lub wewnętrznej stronie krawędzi. Przy ustawieniu mikroskopu na ostrość, a następnie w czasie ruchu tubusu (górną – dół) obserwować można ruch linii świetlnej względem krawędzi fragmentu szkła. Zjawisko to zostało opisane w roku 1892 przez F. Beckego

może jej utratą. Metoda ta obarczona jest też znacznym błędem (np. wpływem temperatury otoczenia na RI cieczy).

W przypadku drugiej metody wykorzystywana jest zależność zmian współczynnika załamania cieczy (olejku immersyjnego) i szkła od temperatury (ryc. 33). Podgrzewanie cieczy powoduje zmniejszanie jej współczynnika załamania światła stosunkowo szybko i jest to przedział rzędu $d_n/d_t = -4 \div -6 \cdot 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$. W przypadku szkła ta zależność jest dużo mniejsza i wynosi ok. $-1 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, co praktycznie oznacza, że zmiany RI szkła w warunkach pomiaru są niezauważalne. Znaczącą dla użytego olejku zależność zmiany współczynnika załamania światła od temperatury można określić wartość RI badanego szkła. Odkrycie kontrastu fazowego w latach 1931–1932 przez holenderskiego fizyka Fritza Zernike'a [19] i wykorzystanie go w pomiarach współczynnika załamania światła ulepszyło tę metodę, przez zwiększenie różnic optycznych badanych materiałów, co zwiększyło czytelność obrazu.

wykorzystane do opracowania przez firmę Foster & Freeman Ltd. z Wielkiej Brytanii zestawu GRIM 2 (Glass Refractive Index Measurement – Pomiar Współczynnika Załamania Światła w Szkle).

Podstawowym elementem systemu jest mikroskopowy stolik grzewczy (ang. hot stage), który umieszczony jest na stoliku mikroskopu. Jego temperatura kontrolowana jest z dokładnością ok. $0,1^{\circ}\text{C}$, co odpowiada zmianie współczynnika załamania światła nie przekraczającej 0,00004 dla wielu cieczy immersyjnych [21, 22, 23]. Ponadto zestaw składa się z (ryc. 34):



Ryc. 33. Zależność RI olejku silikonowego i szkła od temperatury
Fig. 33. Dependence of RI of silicon oil and glass on temperature

Zestaw GRIM 2

Opisane w tekście zjawiska w postaci zależności współczynnika załamania światła cieczy od temperatury ($RI = f(t)$) i kontrast fazowy zostały

- Mikroskopu ustawionego na obserwację kontrastu fazowego z powiększeniem ok. 100x i źródłem promieniowania monochromatycznego o długości fali 598 nm (odpowiada to linii D sodu w temperaturze 20°C), zrealizowanego przez zastosowanie interferencyjnego filtra wąskoprzepustowego 589 ± 5 nm, o szerokości połówkowej 10 nm,
- Elektronicznego systemu sterującego stolikiem grzewczym i kontrolującego jego pracę,
- Czarno-białej kamery cyfrowej o wysokiej rozdzielczości wraz z monochromatycznym monitorem wideo 9",

i od jego nazwiska obserwowana linia nazywa się linią Beckego [19].

Wykorzystując opisane zjawiska, można oznaczyć współczynnik załamania światła dwiema metodami. Pierwsza z nich [20] polega na przygotowaniu zestawu cieczy (im więcej zestawów, tym dokładniejszy wynik) o różnych współczynnikach załamania światła. Następnie zanurzając badaną drobinę w kolejnych cieczach, np. o wzrastającym RI, szukamy tej, w której będzie ona niewidoczna. Oznacza to, że współczynnik załamania światła cieczy zgodny jest z RI badanej drobin. Jednak przygotowanie takiego zestawu cieczy jest trudne, a przenoszenie, szczególnie bardzo małej drobin, kłopotliwe i grozić



Ryc. 34. Zestaw GRIM 2 znajdujący się w wyposażeniu Wydziału Chemii CLK KGP
Fig. 34. GRIM 2 equipment at CFLP Chemistry Department

- Komputera PC z programem „Glass for Windows w wersji 5.0c”.

W metodzie tej wykorzystywane są standardy szkieł o znanych współczynnikach załamania światła firmy Locke Scientific (19 wzorców – tabela 14), trzy olejki immersyjne o wysokiej stabilności oznaczone literami A, B i C tej samej firmy oraz szkiełka mikroskopowe (podstawowe) o wymiarach 79x19x1 mm firmy Gereinigt (Szwajcaria) i szkiełka nakrywkowe 15x15x0,1 mm firmy Knittel Glaser (Niemcy).

Stosowane olejki immersyjne (tabela 15) pokrywają potrzebny zakres pomiarów, są chemicznie obojętne i termicznie bardzo stabilne oraz nie ulegają parowaniu na powierzchniach optycznych i dlatego umożliwiają bezpieczną obserwację badanej próbki.

Omawiane wzorce szkieł są tak dobrane, aby utworzone za ich pomocą krzywe kalibracyjne umożliwiły pomiary w zakresie RI szkieł występujących w badaniach kryminalistycznych. Zestaw dziewiętnastu standardów pokrywa zakres RI od 1,46049 do 1,55663 w 20°C (tabela 16).

Olejek A wykorzystywany jest przeważnie w przypadku badań niektórych szkieł ze starych okien oraz szkieł pochodzących z niektórych pojemników.

Olejek B pokrywa zakres badań większości szkieł, na jakie można się natknąć w badaniach kryminalistycznych. Są to zwłaszcza szkła z szyb okiennych i samochodowych, z zastaw stołowych oraz pochodzące z różnych pojemników.

Olejek C przeznaczony jest do badań szkieł borosilikonowych (naczynia żaroodporne, bańki lamp specjalnych itp.).

Jeżeli wykorzystamy dostępne w zestawie filtry o innych długościach fal (488 nm, 656 nm), to możemy zmieniać zakres analityczny metody.

Zestaw standardów szkieł został specjalnie zaprojektowany z wykorzystaniem techniki immersyjnej do kalibracji mikroskopowego stolika

Tabela 14
Współczynniki załamania światła (RI) wzorców dla promieniowania sodowego w 20°C

RI of standards for sodium radiation in 20°C

Typ	RI	Typ	RI	Typ	RI	Typ	RI
A1	1,55663	B1	1,52903	B7	1,51447	C1	1,48652
A2	1,55214	B2	1,52366	B8	1,51155	C2	1,46409
A3	1,54752	B3	1,52243	B9	1,51034		
A4	1,53991	B4	1,51843**	B10	1,50911		
A5	1,53390	B5	1,51848**	B11	1,50508		
		B6	1,51655	B12	1,50187		

** Te szkła mają podobne RI przy tej długości fali, ale różne przy innych. Dlatego odpowiednie szkła mogą być wybrane do wyznaczenia krzywej kalibracji przy innych długościach fal w zależności od ilości wymaganych standardów

Tabela 15
Olejki immersyjne firmy Locke Scientific stosowane przy pomiarze RI szkieł w świetle sodowym w 20°C

Immersion oils (Locke Scientific) used during glass RI measurement in sodium light in 20°C

Olejek	Związek chemiczny	RI	Partia (Batch)
A	metrylofenylopolisiloksan	1,558	A 108
B	metrylofenylopolisiloksan	1,536	B 108
C	tetrametylotetrafenylotrisiloksan	1,498	C 108

Tabela 16
Temperatury równowagi szkieł wzorcowych w poszczególnych olejkach immersyjnych firmy Locke Scientific stosowane przy pomiarze RI szkieł (A5, B1, B2 – te same wzorce mają różne temp. równowagi w różnych olejkach)

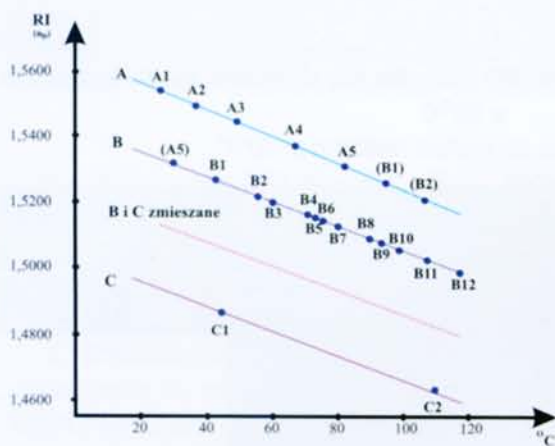
Match temperatures of standard glass in individual immersion oils (Locke Scientific) used during glass RI measurements (A5, B1, B2 – the same standards have different match point temperatures in various oils)

Olejek A		Olejek B			Olejek C		
Standard	[°C]	Standard	[°C]	Standard	[°C]	Standard	[°C]
A1	24,1	A5	26,9	B7	79,3	C1	49,7
A2	35,2	B1	39,7	B8	87,3	C2	110,0
A3	46,8	B2	54,0	B9	90,3		
A4	65,3	B3	57,6	B10	93,1		
A5	79,9	B4	68,1	B11	104,0		
B1	91,7	B5	67,9	B12	113,2		
B2	105,1	B6	73,3				

grzewczego w zakresie temperatur od 20 do 120°C. W praktyce najniższa temperatura robocza to temperatura o kilka stopni wyższa od temperatury pomieszczenia, w którym dokonywane są pomiary, a najwyższa to ok. 110°C, ponieważ powyżej jej ciecz staje się na tyle rzadka, że utrzymanie się mierzonej krawędzi

w okienku pomiarowym jest trudne (drobina szkła zaczyna pływać).

Zależność między temperaturą i RI dla każdego z tych olejków jest pokazana na ryc. 35. Na liniach zaznaczone są także wzorce, których używa się z poszczególnymi olejkami. Ten wykres wykonany został dla długości fali 589 nm (promieniowa-



Ryc. 35. Zmiany RI z temperaturą dla olejków silikonowych typu A, B i C (światło sodowe – 589 nm)

Fig. 35. RI changes with temperature for silicon oils A, B and C (sodium light – 589 nm)

nie D linii sodu). Podobne zależności obserwuje się także dla innych długości fal. Na rycinie tej widoczna

piątego miejsca po przecinku, ale w praktyce podaje się wyniki do czwartego miejsca.

jest również linia przerywana, która powstała w wyniku zmieszania olejków B i C. Tego typu postępowanie związane jest z badaniami szkieł o pośrednich wartościach RI. Podobnie każdy inny olejek może być przygotowany przez ich wzajemne zmieszanie w odpowiednich proporcjach (są one łatwo mieszalne).

Wykorzystując opisane materiały, można wyznaczyć RI w tym systemie do

Kalibracja zestawu GRIM

W celu umożliwienia oznaczania współczynników załamania światła nieznanymi drobin szkieł za pomocą opisanych standardów szkieł oraz olejków immersyjnych A, B, C sporządza się trzy oddzielne kalibracje:

1. Kalibracja A – przeznaczona jest dla zakresu RI = 1,5566÷1,5237 w olejku A i wykorzystuje standardy A1÷A5 oraz B1 i B2;

2. Kalibracja B – przeznaczona jest dla zakresu RI = 1,5237÷1,5019 w olejku B i wykorzystuje standardy A1 oraz B1÷B12;

3. Kalibracja C – przeznaczona jest dla zakresu RI = 1,4865÷1,4641 w olejku C i wykorzystuje standardy C1 i C2.

Tabela 17

Zależność współczynnika załamania światła od temperatury dla wybranych standardów szkieł

Relationship between RI and temperature for chosen glass standards

Temp. [°C]	B1	B5	B7	B8	B12	A1	A2	A5	C1	C2
20	1,52903	1,51848	1,51447	1,51155	1,50187	1,55663	1,55214	1,53390	1,48652	1,46409
25	1,52905	1,51849	1,51449	1,51156	1,50189	1,55664	1,55215	1,53391	1,48651	1,46409
30	1,52907	1,51851	1,51450	1,51157	1,50191	1,55665	1,55217	1,53392	1,48651	1,46409
35	1,52909	1,51852	1,51452	1,51157	1,50193	1,55666	1,55218	1,53393	1,48650	1,46409
40	1,52912	1,51854	1,51454	1,51158	1,50195	1,55667	1,55220	1,53395	1,48649	1,46409
45	1,52914	1,51855	1,51456	1,51159	1,50197	1,55668	1,55221	1,53396	1,48649	1,46409
50	1,52916	1,51857	1,51457	1,51160	1,50199	1,55669	1,55223	1,53397	1,48648	1,46409
55	1,52918	1,51858	1,51459	1,51160	1,50201	1,55670	1,55224	1,53398	1,48648	1,46409
60	1,52920	1,51860	1,51461	1,51161	1,50203	1,55671	1,55226	1,53399	1,48647	1,46409
65	1,52922	1,51861	1,51462	1,51162	1,50205	1,55672	1,55227	1,53400	1,48646	1,46409
70	1,52925	1,51863	1,51464	1,51163	1,50207	1,55673	1,55229	1,53401	1,48646	1,46409
75	1,52927	1,51864	1,51466	1,51164	1,50210	1,55674	1,55230	1,53403	1,48645	1,46409
80	1,52929	1,51865	1,51467	1,51165	1,50212	1,55675	1,55232	1,53404	1,48645	1,46409
85	1,52931	1,51867	1,51469	1,51166	1,50214	1,55676	1,55234	1,53405	1,48644	1,46409
90	1,52933	1,51868	1,51471	1,51166	1,50216	1,55677	1,55235	1,53406	1,48644	1,46409
95	1,52935	1,51870	1,51472	1,51167	1,50218	1,55678	1,55237	1,53407	1,48643	1,46409
100	1,52937	1,51871	1,51474	1,51168	1,50220	1,55679	1,55238	1,53408	1,48643	1,46410
105	1,52940	1,51873	1,51476	1,51169	1,50222	1,55680	1,55240	1,53410	1,48642	1,46410
110	1,52942	1,51874	1,51478	1,51170	1,50224	1,55681	1,55242	1,53411	1,48642	1,46410
115	1,52944	1,51876	1,51479	1,51171	1,50226	1,55682	1,55243	1,53412	1,48641	1,46410
120	1,52946	1,51877	1,51481	1,51172	1,50228	1,55683	1,55245	1,53413	1,48640	1,46410

Dla każdego olejku i przypisanych mu standardów szkieł zależność współczynnika załamania światła od temperatury wykazuje niemal liniową zależność. Tak więc dla wielu zastosowań zmiana RI olejku z temperaturą może być wyrażona wzorem:

$$RI = a + bt$$

gdzie:

RI – współczynnik załamania światła,
 a i b – stałe,
 t – temperatura w stopniach C.

Współczynnik załamania światła wraz ze wzrostem temperatury zawsze maleje, dlatego też b ma wartość ujemną. Dokładniejsze badania krzywej kalibracji pokazują, że można ją bardziej szczegółowo opisać za pomocą równania kwadratowego:

$$RI = a + bt + ct^2$$

gdzie:

RI – współczynnik załamania światła,
 a , b i c – stałe,
 t – temperatura w stopniach C.

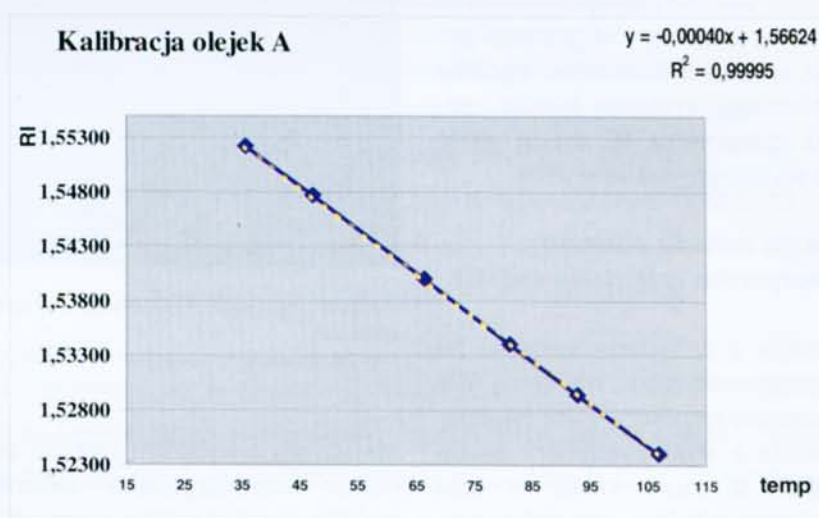
Proces kalibracji w programie „Glass for Windows 5.0c” prowadzony jest automatycznie. Program kieruje cyklem pomiarów oraz wylicza współczynnik korelacji dla otrzymanej krzywej kalibracyjnej. Dla każdego wzorca z danej serii wykonać należy pięć pomiarów temperatury równowagi (pięć pełnych cykli chłodzenia i podgrzewania), przy czym każdy wynik jest średnią z dwóch temperatur równowagi zmierzonych w czasie cyklu chłodzenia, a następnie podgrzewania. Wyniki dla jednego wzorca nie mogą różnić się o więcej niż $0,2^{\circ}\text{C}$, co odpowiada zmianie $RI=8 \times 10^{-5}$. Następnie wartościom średnim z poszczególnych pomiarów przypisuje się współczynniki załamania światła odpowiadające mierzonym wzorcom szkieł, przy czym należy uwzględnić poprawkę temperatury. Związane jest to z tym, że RI standardów podane są dla temperatury 20°C , a pomiary wykonywane są w różnych temperaturach. W celu uwzględnienia tej poprawki wykorzy-

stuje się specjalne tabele, w których podane są wartości RI w zakresie $20+120^{\circ}\text{C}$ (co 5°C) (tabela 17).

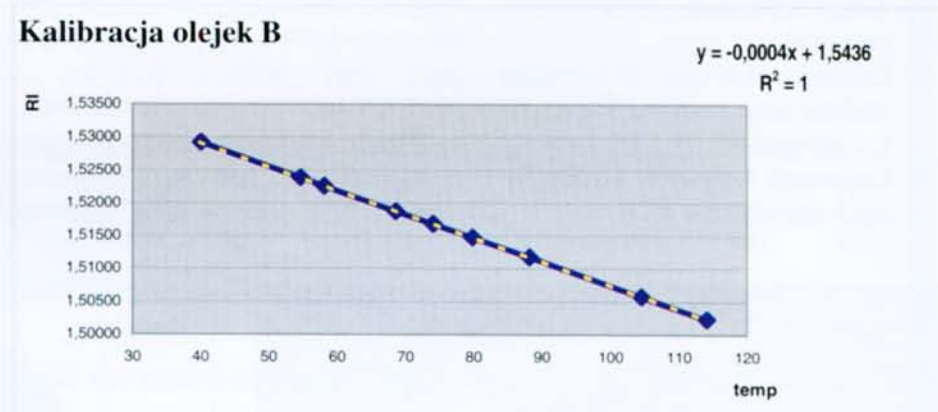
Po wprowadzeniu wszystkich niezbędnych danych program wyznaczy najkorzystniejszą linię prostą poprowadzoną przez punkty wiążące RI ze średnimi temperaturami olejku. Ponadto zostanie wyliczony współczynnik korelacji. Na podstawie wstecznej kalkulacji, wykorzystując utworzoną kalibrację, program wylicza ponownie RI wzorców na podstawie wyliczonych średnich temperatur i różnice międ-

0,99999. Dobranie ich polega na tym, że kasujemy te pomiary, które źle wpływają na daną kalibrację, przy czym nie jest wskazane usunięcie skrajnych standardów, ponieważ zawężymy zakres pomiarowy metody. Na ryc. 36, 37 pokazane są kalibracje wykorzystywane obecnie w opisywanej metodzie.

Należy przy tym pamiętać, aby w przypadku olejku A wykorzystywanych było co najmniej pięć standardów, dla olejku B nie mniej niż sześć. Natomiast dla olejku C kalibracja opiera się tylko na dwóch standardach



Ryc. 36. Krzywa kalibracyjna szkieł wzorcowych w olejku A
 Fig. 36. Calibration curve for glass standard in oil A



Ryc. 37. Krzywa kalibracyjna wzorców szkła w olejku B
 Fig. 37. Calibration curve for glass standard in oil B

dy nimi podaje jako ΔRI , których wartości nie mogą być większe niż 10. Kontrolowanie tych wartości (średnia $\Delta t < 0,2^{\circ}\text{C}$ oraz $\Delta RI < 10$) przy tworzeniu kalibracji pozwala tak dobrać standardy, aby współczynnik korelacji był na poziomie

i dlatego należy system rekalirować za każdym razem, gdy mamy do czynienia ze współczynnikiem załamania szkła z tego zakresu. Kalibracje zestawu GRIM są bardzo stabilne i praktycznie wystarczy przeprowadzić rekalirowanie po jednym roku, ale nie

później niż po dwóch latach. Powyższe nie dotyczy kalibracji dla olejku C, ponieważ jest tylko dwupunktowa.

Na ryc. 38 pokazany jest obraz ekranu z wynikiem pomiaru współczynnika załamania światła drobin szkła. Otrzymane zliczenia kontrastu krawędzi (ang. edge count) na poziomie 99 (wartość maksymalna) oraz wąski i ostry obraz zmian kontrastu wraz ze zmianą temperatury świadczą o wybraniu drobin o prawidłowym kształcie (płaska, cienka płytką) gwarantującą dobrą krawędź do pomiarów.

Należy również pamiętać o kontrolowaniu temperatury i wilgotności powietrza w czasie pomiarów, zgodnie z zaleceniami systemu jakości, ponieważ parametry te mogą mieć wpływ na otrzymywane wyniki.

Walidacja metody pomiaru współczynnika załamania światła

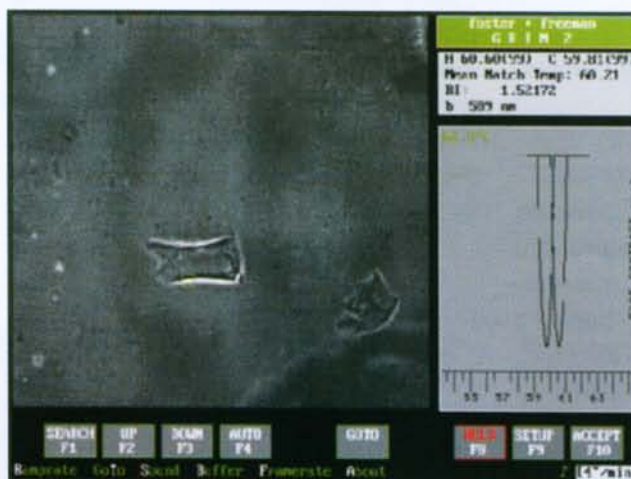
Zgodnie z zasadami systemu jakości przeprowadzono walidację metody pomiaru współczynnika załamania światła z wykorzystaniem zestawu GRIM 2, która miała na celu sprawdzenie takich parametrów, jak:

1. Precyzja:
 - a) krótkoterminowa, czyli powtarzalność,
 - b) długoterminowa, czyli odtwarzalność.
2. Dokładność w oparciu o analizę wzorca oraz badania międzylaboratoryjne.
3. Liniowość krzywych kalibracyjnych dla olejków A i B.

4. Zakres roboczy metody dla olejków A i B.
5. Czulość metody w poszczególnych zakresach analitycznych.

Walidację metody dobrze jest wykonać z wykorzystaniem jednego z posiadanych wzorców, ale bardziej korzystne jest użycie innego

że używane olejki immersyjne A, B, C są trwałe w danych (roboczych) zakresach temperatur. Gwarantowana rozdzielczość pomiaru temperatury to $0,21^{\circ}\text{C}$, co odpowiada zmianie RI o $8 \cdot 10^{-5}$. Badania wykonano dla wykorzystywanej długości fali, tj. 589 nm, oraz stosowano metodę przygotowania próbki na szkiełku podstawowym z wykorzystaniem szkiełka nakrywkowego, przy szybkości grzania $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i ustawionym okienku pomiarowym $9 \times 9 \mu\text{m}$. System przed badaniami jest stabilizowany 30 min (bez włączonego stolika grzewczego), a następnie po włączeniu stolika dalsze 30 min w temperaturze ok. 60°C (przy temperaturze równowagi dla wzorca BKA-5).



Ryc. 38. Obraz okna pomiarowego w programie „Windows for glass 5c”

Fig. 38. Measurement window in Window for glass 5c programme

standardu o wysokim stopniu stabilności współczynnika załamania światła w całej masie szkła. W Wydziale Chemii CLK wykorzystywany jest otrzymany z laboratorium Bundeskriminalamt w Wiesbaden specjalnie wytworzony dla tego celu wzorzec BKA-5. Homogeniczność jego jest bardzo wysoka, a $RI=1,522400 \pm 0,00002$ (ryc. 39 i 40).

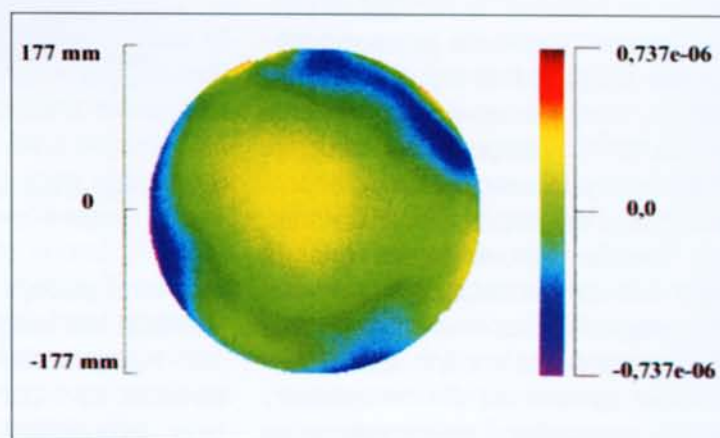
Przeprowadzając walidację metody założono, na podstawie informacji zawartych w dokumentacji systemu,

przeprowadzono w czasie 1,5 godziny. Założono na podstawie dotychczasowej praktyki, że maksymalny czas potrzebny do pomiarów jednej trudnej próbki nie przekracza tego czasu. Pomiar polegał na 10-krotnym pomiarze tej samej krawędzi w ciągu pierwszych 30 minut (pierwszy pomiar nastąpił po 5-minutowej stabilizacji próbki w temperaturze pomiaru) – I etap. Po 30 minutach przerwy (bez wyjmowania próbki ze stolika grzewczego) wykonano 10 kolejnych

Ad 1a. Kontrole precyzji krótkoterminowej (powtarzalność metody)



Ryc. 39. Wzorzec BKA-5
Fig. 39. BKA-5 standard



Ryc. 40. Homogeniczność wzorca BKA-5
Fig. 40. Homogeneity of BKA-5 standard

pomiarów tej samej krawędzi – II etap (tabela 18).

Dla pierwszego etapu zmienność RI wyniosła $4,64 \cdot 10^{-4}\%$

Tabela 18

Wyniki otrzymane dla badań powtarzalności
Results generated for repeatability examinations

I etap	RI	II etap	RI
1	1,52244	11	1,52246
2	1,52245	12	1,52246
3	1,52245	13	1,52245
4	1,52246	14	1,52244
5	1,52246	15	1,52245
6	1,52246	16	1,52248
7	1,52246	17	1,52246
8	1,52245	18	1,52247
9	1,52246	19	1,52246
10	1,52246	20	1,52245
średnia	1,522455	średnia	1,522458
SD	0,000007	SD	0,000011
RSD [%]	0,000464	RSD [%]	0,000746
średnia		1,522457	
SD		0,000009	
RSD [%]		0,000613	

Ad 1b. Kontrole precyzji długoterminowej (odtworzalność metody) przeprowadzono w czasie jednego roku wykorzystując dane otrzymywane w czasie pomiarów standardu BKA-5. Pomiary te w wielu przypadkach dotyczą tej samej krawędzi (standard wykorzystywany jest, dopóki nie ulegnie mechanicznemu zniszczeniu lub olejek straci swoje parametry – do tej pory to 4 tygodnie, przy czym przygotowany standard musi być używany przynajmniej trzy razy w tygodniu).

Średni współczynnik załamania światła wyniósł 1,522397, przy zmienności 3×10^{-5} ($RI_{maks.} = 1,52246$, $RI_{min} = 1,52233$).

Wartości te wskazują, że odtwarzalność metody na poziomie $RSD = 17,96 \cdot 10^{-4}\%$ jest dobra.

Ad 2. Dokładność metody sprawdzono na podstawie 10-krotnego pomiaru wzorca BKA-5. Do każdego pomiaru

była przygotowywana nowa, świeża próbka. Jako wartość prawdziwą przyjęto $RI=1,52240$ wg certyfikatu standardu BKA-5. Średnią wyników pomiarów oraz odzysk metody przedstawiono w tabeli 19.

Dokładność metody $SD=1 \cdot 10^{-5}$ oraz 100% odzysk świadczą o prawidłowej kalibracji metody.

Udział w badaniach międzylaboratoryjnych w ramach Grupy Szkielec (ENFSI) potwierdził prawidłową pracę systemu oraz rzetelność wykonanych pomiarów w czasie walidacji metody. Np. w roku 2003 otrzymany wynik dla próbki nieznannej równy 1,52240 zgodny był z podaną wartością prawdziwą (1,52240).

Ad 3. Liniowość krzywych kalibracyjnych opisana zależnością $RI = f(t)$ (ryc. 38 i 39) to linie proste ze współczynnikami korelacji dla krzywej „A” $r = 0,99995$,

a dla krzywej „B” $r = 1,00000$. Współczynnik korelacji powyżej 0,9999 wskazuje na bardzo dobrą korelację liniową między parametrami.

Ad 4. Zakresy robocze metody dla poszczególnych olejków ograniczają

Tabela 19

Dokładność metody i odzysk obliczone na podstawie pomiarów wzorca BKA-5

Method accuracy and recovery calculated basing upon measurements of BKA-5 standard

RI – średnia z pomiarów	SD _{dośw.}	RI – wartość certyfikowana	SD _{cert.}	odzysk [%]
1,52239	0,00002	1,52240	0,00002	99,999

($RI_{maks.} = 1,52246$,
 $RI_{min} = 1,52244$).

W czasie drugiego etapu zmienność RI równa była $7,46 \cdot 10^{-4}\%$. Nastąpił wzrost RSD o ok. 60% i rozszerzył się przedział wartości mierzonych

($RI_{maks.} = 1,52248$,
 $RI_{min} = 1,52244$).

Wartości te wskazują, że powtarzalność sumaryczna metody w tych warunkach na poziomie

$RSD = 6,13 \cdot 10^{-4}\%$ jest bardzo dobra.

Tabela 20

Zakres analityczny metody pomiaru współczynnika załamania światła w systemie GRIM 2

Analytical range of RI measurements in GRIM 2

Krzywa kalibracyjna	Zakres temperatur [°C]	Zakres RI w temp. pomiaru
A	35,45 ÷ 106,58	1,5522 ÷ 1,5241
B	39,94 ÷ 113,96	1,5291 ÷ 1,5023
C*	52,06 ÷ 110,890	1,4865 ÷ 1,4641

Tabela 21

Czułości poszczególnych zakresów analitycznych pomiarów współczynnika załamania światła w systemie GRIM 2

Sensitivity of individual analytical ranges of RI measurements in GRIM 2

Krzywa kalibracyjna	Czułość dRI/dT
A	0,000395
B	0,000363
C*	0,000381

* uwaga z tabeli 19

* ze względu na fakt, że ta krzywa powstaje na podstawie pomiarów tylko dwóch wzorców, kalibracja jest tworzona każdorazowo przed pomiarem i podane wartości mogą się zmieniać w niewielkim zakresie

pierwszy i ostatni użyty standard. Poszczególne zakresy analityczne zawiera tabela 20.

Całkowity zakres analityczny pomiaru RI opracowanej metody wyniósł 1,4865÷1,5522 w temperaturach pomiarów.

Ad 5. Czułości metod dla poszczególnych kalibracji (zakresów analitycznych) obliczono jako tan-

gens kąta nachylenia poszczególnych krzywych. Wyniki przedstawiono w tabeli 21.

Bardzo ważnym elementem kontroli stabilności zestawu GRIM 2 (kontrola wewnętrzna laboratorium) oraz prawidłowości jego działania, zgodnie z systemem jakości jest prowadzenie karty Shewarta (Shewart Chart) lub karty CuSum (Cumulative Summing Chart) [24]. Pozwalają one ustalić czy przyczyny odstępstw wyników analiz materiałów referencyjnych od wartości prawdziwych mają podłoże czysto losowe, czy też są spowodowane nieprawidłowościami w funkcjonowaniu metody. Ponadto karta CuSum daje szansę szybkiego określenia trendu wyników analitycznych w dłuższym okresie. Na ich podstawie każda anomalia w jego pracy będzie zauważona. Metody te opierają się na uzyskanych wynikach pomiarów tego samego wzorca o gwarantowanej homogeniczności wykonywane po uruchomieniu aparatu i jego ustabilizacji.

tości prawdziwej o $\pm 1,96 \sigma$ (σ odchylenie standardowe dla populacji wyników). Jeżeli punkt pomiarowy przekroczy tę wartość należy wykonać kolejny pomiar i sprawdzić, czy jego wynik też przekroczy tę samą wartość. W następnej kolejności sporządzamy nowy wzorec i powtarzamy pomiar. Jeżeli nadal wyniki przekraczają linię alarmową należy skontrolować układ pomiarowy oraz warunki pracy aparatu. Linie czerwone nazywają się liniami działania i są odległe od linii wartości prawdziwej o $\pm 3,09 \sigma$. Jeżeli punkt pomiarowy znajdzie się poza tą linią należy rozpocząć procedurę kontrolną zgodną z obowiązującym w laboratorium systemem jakości. Jak widać na załączonym wykresie, w kilku przypadkach przekroczone były jedna lub obydwie linie. Główną przyczyną tych zjawisk było złe dobranie krawędzi do badań. Powtórzenie pomiarów na innych krawędziach lub wykonanie nowych próbek wzorcowych i ponowne pomiary dawały zadowalające wyniki.

Pomiar współczynnika załamania światła w szklach za pomocą zestawu GRIM

Drobiny szkieł, które zostały wybrane i przygotowane do pomiarów współczynnika załamania światła umieszcza się na oddzielnych, odpowiednio przygotowanych szkiełkach mikroskopowych (ryc. 42).

Przygotowanie szkiełka mikroskopowego polega na jego umyciu alkoholem etylowym 96% i opisaniu, aby można było jednoznacznie zidentyfikować badany ślad. Opis ten umieszcza się z jednego końca, natomiast na drugim rysuje bardzo cienki prostokąt, który będzie ograniczał pole umieszczania drobin szkła i ułatwiał znalezienie ich w czasie badań. Do opisu próbek korzystne jest używanie różnokolorowych flamastrów z zachowaniem reguły, że: kolor czarny służy do opisu materiału porównawczego, kolor czerwony do opisu materiału dowodowego, a kolor niebieski do opisu standardów. Następnie w środkowej

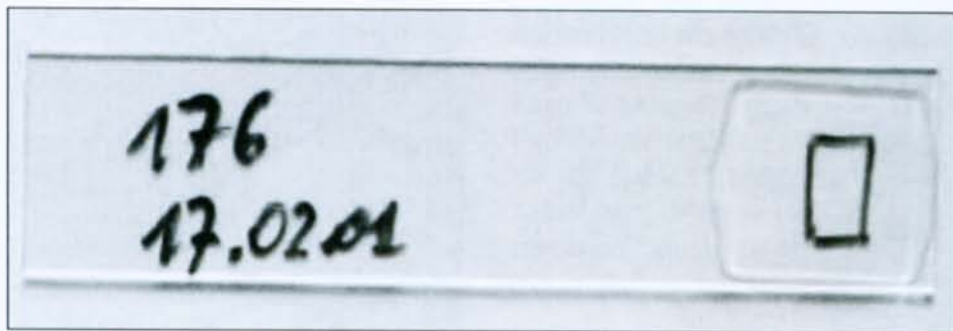


Ryc. 41. Wykres wyników pomiarów RI szkła wzorcowego od 23.04.2002 r. do 3.03.2004 r. opracowany na podstawie karty Shewarta
Fig. 41. Results of RI measurements of glass standard (from 23-04-2002 to 03-03-2004) developed basing on Shewart's cart

zowaniu, a przed właściwymi badaniami.

Przykład karty kontrolnej Shewarta przedstawia ryc. 41.

Linia żółta odpowiada wartości certyfikowanej wzorca ($1,52240 \pm 2 \cdot 10^{-5}$) – materiał referencyjny. Linia jasnozielona obrazuje wartość średnią ze wszystkich pomiarów. Linie pomarańczowe nazywają się liniami alarmowymi i są odległe od linii war-



Ryc. 42. Szkiełko mikroskopowe przygotowane do badań (ang. slide)
Fig. 42. Microscopic slide prepared for analysis

części narysowanego prostokąta umieszcza się bardzo małą kroplę odpowiedniego olejku immersyjnego (przeważnie typ B), w którym zatapia się badane drobinę. Po zatopieniu drobin korzystne jest rozgniecenie ich igłą preparacyjną w celu otrzymania świeżych krawędzi, wolnych od zanieczyszczeń, które mogły być niezauważone w czasie badań mikroskopowych. Ponadto powstające nowe krawędzie, dzięki dobremu kontrastowi fazowemu, zwiększają szansę otrzymania dobrych, ilościowych wyników. Następnie z olejku należy usunąć pęcherzyki powietrza, zanieczyszczenia, które mogły dostać się w trakcie przygotowywania preparatu, i uzupełnić na szkiełku olejek immersyjny o 4 krople (ten sam, w którym zatopione są drobinę). Umieszcza się je po dwie na przeciwległych stronach kropelki z zatopionymi szkiełkami i przykrywa całość umyтым w alkoholu etylowym 96% szkiełkiem nakrywkowym o wymiarach 15x15x0,15 mm. Ilość olejku na szkiełku mikroskopowym musi być tak dobrana, aby jego warstwa pod szkiełkiem nakrywkowym była cienka i równa jego powierzchni. Po przygotowaniu preparatu należy odczekać kilka minut, aby drobinę w olejku ustabilizowały się (przestaną się w nim przemieszczać

wanie RI szkieł (np. szkło płaskie ciągnięte) pobieramy kilka dowolnych drobin. Jeżeli materiał porównawczy pochodzi z technologii, które różnicują RI w zależności od miejsca pobrania („float”, wyroby z formy, szkło prasowane, itp.) lub nie można jej zidentyfikować do badań, należy pobrać próbki reprezentujące obydwie powierzchnie i warstwy wewnętrzne.

2. W przypadku materiału dowodowego, który pozwala zidentyfikować technologię postępujemy tak jak z materiałem porównawczym. W przeciwnym razie musimy traktować każdą drobinę jako osobny ślad, przy czym jeżeli są to bardzo małe drobinę, na jednym szkiełku można

temp. równowagi (ang. match temperature) szkła BKA-5. Po odczekaniu kilku minut w celu zrównania się temperatur szkiełka z temperaturą stolika określa się czy w tej temperaturze RI badanego szkła jest wyższe, czy też niższe od RI olejku (ryc. 43, 44) oraz sprawdza, czy ustawienie kontrastu fazowego nie uległo zmianie.

Zmiany kontrastu są spowodowane nie zawsze równoległym do podłoża (szkiełka mikroskopowego) ułożeniem szkiełka nakrywkowego. W przypadku złego ustawienia obraz na monitorze w okienku pomiarowym będzie znacznie jaśniejszy, a kontrast słabszy (ryc. 45, 46). Wycentrowanie kontrastu fazowego należy



Ryc. 43. Szkiełko i olejek powyżej temperatury równowagi (linia biała po stronie zewnętrznej a czarna po wewnętrznej)

Fig. 43. Slide and oil above match point temperature (white line on the inner, and black line on the inner side)



Ryc. 44. Szkiełko i olejek poniżej temperatury równowagi (linia biała po stronie wewnętrznej a czarna po zewnętrznej)

Fig. 44. Slide and oil below match point temperature (white line on the inner, and black line on the outer side)



Ryc. 45. Prawidłowo wycentrowana kondensorowa przysłona pierścieniowa z pierścieniem fazowym obiektywu

Fig. 45. Correctly centered condensing ring shutter with lenses phase ring



Ryc. 46. Nieprawidłowo wycentrowana kondensorowa przysłona pierścieniowa z pierścieniem fazowym obiektywu

Fig. 46. Incorrectly centered condensing ring shutter with lenses phase ring

pod wpływem przepływającego olejku). Pomiaru należy wykonać w dniu przygotowania próbek.

Na jednym szkiełku umieścić można drobinę z jednego śladu, przy czym należy stosować się do następujących zasad:

1. W przypadku materiału porównawczego pochodzącego z technologii nie mającej wpływu na zróżnicowanie

ich umieścić kilka w sposób gwarantujący ich rozpoznanie. Jeżeli będą one dodatkowo rozgniatane, bezpieczniejsze jest umieścić je na oddzielnych szkiełkach mikroskopowych.

Tak przygotowany preparat umieszcza się na stoliku grzewczym, którego temperatura wynosi np. ok. 60°C i odpowiada połowie zakresu analitycznego oraz jest bliska

optymalizować (kontrolować) dla każdego pomiaru, szczególnie gdy szkiełko nakrywkowe jest podniesione przez trochę grubsze drobinę. Każdy pomiar należy obserwować, aby zauważyć anomalie pracy systemu, prawidłowość wyboru krawędzi i odpowiednio na nie reagować.

Dla każdej przygotowanej próbki wykonujemy przynajmniej pięć po-

miarów krawędzi i jeżeli jest to możliwe, różnych drobin. Otrzymywane wyniki rejestrowane przez program można wyeksportować do ich dalszej analizy, tj. obliczenia średniej wartości dla każdej próbki, odchylenia standardowego dla każdej serii pomiarów oraz określenia zakresu zmian współczynnika załamania światła dla materiału porównawczego.

Przykładem tego etapu badań będzie analiza danych otrzymanych dla dowodów rzeczowych jednej z wykonywanych ekspertyz. Do badań otrzymano:

1. Materiał porównawczy stanowiło kilka różnej wielkości fragmentów szkła hartowanego, pobranych z rozbitego prawego przedniego okna samochodu marki Polonez Caro z roku 1996.

2. Materiał dowodowy stanowiła odzież (kurtka, czapka wełniana, spodnie) osoby podejrzanego o zabicie szyby w ww. samochodzie, na której ujawniono pięć małych drobin o wymiarach liniowych: 3 mm (z powierzchni zewnętrznej czapki), 2 mm (z wytrzepin z czapki), 1 mm (z wytrzepin z czapki), 2x1 mm (z wytrzepin z kurtki).

Badania materiału porównawczego wykazały, że wszystkie drobin są bezbarwne o odcieniu jasnoniebieskim i grubości 3,89 mm, w świetle UV 254 nm stwierdzono szarą fluorescencję jednej z powierzchni oryginalnych badanych fragmentów, co świadczy o obecności warstwy z cyną i oznacza, że rozbita szyba powstała w technologii float. Z tego śladu pobrano jeden oczyszczony fragment, pomalowano obydwie powierzchnie różnymi kolorami (na kolor niebieski powierzchnię float – z „cyną”, a na kolor czerwony powierzchnię niefloat – bez cyny). Tak przygotowany materiał został rozbity i z powstałych odprysków wybrano trzy odpowiednio oznaczone rodzaje drobin: z tuszem niebieskim – „por. UV”, z tuszem czerwonym – „por. antyUV” i bez tuszu „por”.

Badania materiału dowodowego nie pozwoliły określić pochodzenia drobin oraz jednoznacznie zidentyfikować obecność płaskich powierzch-

Tabela 22
Wyniki pomiarów RI dla próbek dowodowych i porównawczych

Results of RI measurements for evidential and reference samples

Materiał porównawczy		Materiał dowodowy	
Fragment	RI	Fragment	RI
porUV_a	1,52208	dow1_a	1,52182
porUV_b	1,52209	dow1_b	1,52188
porUV_c	1,52212	dow1_c	1,52186
porUV_d	1,52215	dow1_d	1,52187
porUV_e	1,52217	dow1_e	1,52181
średnia	1,52211	średnia	1,52185
SD	0,00003	SD	0,00003
poranty_a	1,52159	dow2_a	1,52180
poranty_b	1,52154	dow2_b	1,52181
poranty_c	1,52155	dow2_c	1,52178
poranty_d	1,52152	średnia	1,52180
poranty_e	1,52151	SD	0,00002
średnia	1,52156	dow3_a	1,52179
SD	0,00003	dow3_b	1,52184
por_a	1,52182	dow3_c	1,52183
por_b	1,52187	średnia	1,52182
por_c	1,52186	SD	0,00003
por_d	1,52185	dow4_a	1,52199
por_e	1,52186	dow4_b	1,52184
średnia	1,52185	dow4_c	1,52190
SD	0,00003	średnia	1,52191
		SD	0,00008
		dow5_a	1,52171
		dow5_b	1,52180
		dow5_c	1,52177
		dow5_d	1,52174
		średnia	1,52176
		SD	0,00006

ni. Do badań zostały one przygotowane na osobnych szkiełkach.

Otrzymane wyniki pomiarów RI przedstawiono w tabelach 22 i 23.

Podsumowując wyniki otrzymano zakres zmian współczynnika załamania światła w szkłe porównawczym opisany przedziałem 1,52158÷1,52211, a po uwzględnieniu błędu metody przyjętego jako $SD=8 \cdot 10^{-5}$ przedział ten wynosi 1,52148÷1,52219. Oznacza to, że wszystkie wartości RI drobin dowodo-

wych mieszczą się w tym zakresie. Opierając się na pomiarach RI można stwierdzić, że ujawnione drobin dowodowe mogą pochodzić z tej samej szyby, z której pobrano materiał porównawczy, a ponadto najprawdopodobniej są z warstw zbliżonych do powierzchni niefloat.

Podsumowanie

Autor w niniejszym artykule podjął próbę powiązania technologii produkcji szkła z ich współczynnikami załamania światła. Rozważania te oparte na przeglądzie literatury i prac własnych potwierdziły obecność anomalii w szklach, których wielkość zależna jest od rodzaju stosowanego procesu technologicznego. Opisany został też nowy rodzaj szkła płaskiego, tzw. szkło półhartowane. Ze względu na fakt, że publikacja ta jest pierwszą pracą kompleksowo opisującą szkło w badaniach kryminalistycznych, skierowana jest ona głównie do polskich ekspertów chemików i techników, ponieważ zawiera także opis metody pomiaru

Tabela 23
Podsumowanie wyników pomiarów RI dla próbek dowodowych i porównawczych
Summary of results of RI measurements for evidential and reference samples

	RI	+0,00008	-0,00008
por	1,52185	1,52193	1,52177
por_antyUV	1,52156	1,52164	1,52148
por_UV	1,52211	1,52219	1,52203
zakres zmian mat. porównawczego			
1,52148 ÷ 1,52219			
dow1		1,52185	
dow2		1,52180	
dow3		1,52182	
dow4		1,52191	
dow5		1,52176	

RI, jej kalibracji i walidacji, a także procedurę związaną z zabezpieczaniem szkieł z odzieży oraz ocenę otrzymywanych wyników w aspekcie wdrażanego systemu jakości. Praca ta wskazuje też na dalsze kierunki badań w celu określenia jednoznacznej metody oznaczenia RI w szklach, szczególnie w tych, w których anomalie są wyjątkowo duże (np. szkło float) oraz wyboru sposobu obliczenia tego współczynnika, tj. stosowanie jednej wartości średniej, czy też trzech wartości (RI dla powierzchni float, warstw środkowych i powierzchni niefloat) lub przedziału zmienności RI. Związane z tym będzie również określenie odpowiednich metod porównań statystycznych wyników otrzymanych dla materiałów dowodowego i porównawczego. Nie można wykluczyć, że dla tych specyficznych szkieł niezbędne będzie wdrożenie procesu odprężania drobin przed pomiarami współczynnika załamania światła. Należy również pamiętać o szklach całkowicie nietypowych, np. o takich, w których celowo zmienia się w sposób ciągły RI wzdłuż grubości [25], a które mogą trafić do badań kryminalistycznych i sprawić sporo kłopotu. Prowadzone dalsze badania oraz gromadzenie wyników ze spraw rzeczywistych pozwolą stworzyć zbiór (bazę danych) różnych szkieł oraz ich współczynników załamania światła co umożliwi określenie rozkładu RI w szklach występujących na terenie Polski.

BIBLIOGRAFIA

1. **Wachowicz J.M.:** Kryminalistyczna interpretacja wyników badań szkieł okiennych i samochodowych, „Problemy Kryminalistyki”, 1994, nr 203, s. 16–21.
2. **Walsh K., Buckleton J.S.:** On the problem of assessing the evidential value of glass fragments embedded in footwear, „Journal of the Forensic Science Society”, 1986, t. 26, nr 1.
3. **Zoro J.A., Fereday M.J.:** Report of a survey concerning the exposure of individuals to breaking glass, „Forensic Science Service”, 1986, Raport nr 592.
4. **Lambert J.A., Satterthwaite M.J., Harrison P.H.:** A survey of glass frag-

ments recovered from clothing of persons suspected of involvement in crime, „Science & Justice”, 1995, 35, s. 281.

5. **McQuillan J., Edgar K.:** A survey of glass on clothing, „Journal of Forensic Science Society”, 1992, 32 (4), s. 333–348.

6. **Pearson E.F., May R.W., Dabbs M.G.D.:** Glass and paint fragments found in men's outer clothing, „Journal of Forensic Sciences”, 1971, 13, s. 283.

7. **Coulson S.A., Buckleton J.S., Gummer A.B., Triggs C.M.:** Glass on clothing and shoes of members of the general population and people suspected of breaking crimes, „Science & Justice”, 201, 41, s. 39–48.

8. **Ross P., Nguyen H.:** A survey of clothing for the presence of glass fragments. Proceedings of the 14th International Symposium on the Forensic Science, 12–16 October 1998, Adelaide, South Australia: Australian nad New Zealand Forensic Science Society 1998.

9. **Scranage J.K.:** The transfer of glass from breaking windows onto individuals standing nearby, „CRSE Raport no. 719”.

10. **Goepel K.:** Neue Erkenntnisse in der kriminalistischen Begutachtung von Glasspuren, „Forum der Kriminalistik”, 1971, nr 8.

11. **Świderek T.:** Zdobywanie szklanej góry, „Rzeczpospolita”, 10.12.97, nr 287.

12. **Nawrot W.:** Technologia szkła, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, 1979.

13. **Nowotny W.:** Technologia szkła, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, 1960.

14. **Skirgajło J., Klamut-Reguła K., Kuciel E., Wański H.:** Studia nad rozwojem metody float, cz. III, Praca ISiC FK, Kraków 1981.

15. Raport ENFSI – Glass 2003.

16. **Tarczoń T.:** Hartowanie szkła, materiały z „Seminarium nt. szkła hartowanego”, Kraków 2000.

17. **Zawadzki J.:** Technologia chemiczna nieorganiczna, PWT, Warszawa 1951.

18. **Zoro J.A., Locke J., Day R.S., Badmus O., Perryman A.:** A preliminary investigation of refractive index anomalies at the surfaces of glass objects and windows, Central Research Establishment Home Office Forensic Science Service, CRE Report No. 594, 1986.

19. **Pluta M.:** Mikroskopia optyczna, PWN, 1982, s. 425–472.

20. **Kulesza-Fejdych B., Grzelak R., Szuchnik A.:** Badania porównawcze fragmentów szkła względną metodą termoiseryjną. „Problemy Kryminalistyki”, 1966, ZK KGMO, nr 64.

21. Zestaw instrukcji do systemu GRIM 2.

22. **Locke J., Underhill M.:** Automatic refractive index measurement of glass particles, Forensic Science International, 27 (1985), s. 247–260.

23. <http://www.microscopyu.com/articles/phasecontrast/phasemicroscopy.html;nobel.se/physics/educational/microscopes/phase>.

24. **Hyk W., Stojek Z.:** Analiza statystyczna w laboratorium analitycznym, Komitet Chemii Analitycznej PAN, Warszawa, 2000.

25. <http://lightpath.com/Products/ /Glass /G101/mfg2.htm>.