

Zastosowanie spektroskopii Ramana do analizy i identyfikacji szminek

Martyna Stańczuk, Tomasz Runka*

Szminki są niezwykle często używanym przez kobiety kosmetykiem. Jej ślady mogą być pozostawiane na różnych przedmiotach codziennego użytku w wyniku bezpośredniego kontaktu. Z tego powodu, ślady znalezione w miejscu dokonania przestępstwa mogą być bardzo ważnym materiałem dowodowym w prowadzonym śledztwie. Konieczne jest zatem opracowanie metody, która pozwoli na wykonanie ich szybkiej i jednoznacznej analizy. W tej pracy przebadano 16 szminek nałożonych na różne podłoża w celu określenia przydatności metody spektroskopii Ramana do zastosowań w kryminalistyce.

Wstęp

Jednym z najczęściej stosowanych przez kobiety kosmetyków jest szminka. Jej głównymi składnikami są woski, oleje oraz barwniki. Jednakże ze względu na mnogość producentów, wachlarz stosowanych składników jest bardzo szeroki, poczynając od antyoksydantów, utrwalaczy i perfum, a kończąc na pyłach perłowych. Sposób jej noszenia oraz konsystencja sprzyjają pozostawianiu śladów na różnych przedmiotach codziennego użytku. Dzięki temu możliwe jest odnalezienie jej w wielu miejscach, w tym również w miejscu, w którym dokonano przestępstwa. Identyfikacja pozyskiwanych materiałów dowodowych jest istotnym elementem każdego śledztwa. Wszystkie pozostawione ślady, w tym również kosmetyków, w szczególności szminek, mogą dostarczyć istotnych informacji, umożliwiających np. powiązanie podejrzanego z miejscem dokonania przestępstwa.

Obecnie stosuje się kilka metod do analizy śladów szminek. Pierwszą i najprostszą z nich jest wizualne porównanie koloru. Polega ona jednakże na subiektywnej ocenie osoby, która dokonuje badania. W celu identyfikacji barwników, wykorzystuje się wysokosprawną chromatografię cieczową, identyfikacja olejów i wosków odbywa się przy zastosowaniu chromatografii gazowej, natomiast określenia składu dokonuje się wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową. Do analizy śladów szminek lub porównania składu chemicznego wykorzystuje się również mikroskopię fluorescencyjną oraz spektroskopię obrazującą w podczerwieni [1]. Użycie tak wielu metod jest konsekwencją opisaną wcześniej złożoności składu badanych szminek. Oznacza to, że wykorzystanie tylko jednej z nich nie daje wystarczającej ilości informacji, które umożliwiłyby porównanie, czy też identyfikację materiału dowodowe-

go. Jest to zatem największa wada obecnie stosowanych metod pomiarowych. Do innych zaliczyć można również trudny proces przygotowania próbki. Często prowadzi on do jej zniszczenia i w konsekwencji uniemożliwia dokonanie powtórnego pomiaru.

A zatem, idealna metoda, stosowana w kryminalistyce, powinna spełniać następujące kryteria: krótki czas pomiaru, brak konieczności preparatyki próbki, bezinwazyjność oraz uzyskanie jednoznacznego wyniku. Metodą, która potencjalnie może spełnić wszystkie te wymogi jest spektroskopia Ramana. Wraz z rozwojem technologii i skonstruowaniem między innymi przenośnych spektrometrów ramanowskich, wyposażonych w sondy światłowodowe do badań na odległość w trudno dostępnych miejscach, możliwa jest wstępna analiza składu pozyskanych próbek już na miejscu przestępstwa [2]. Metoda ta stała się bardzo często wykorzystywana w krymina-

listyce do analizy różnorodnych materiałów dowodowych np. włókien tkanin [3], narkotyków [4], farb [5], czy płynów ustrojowych [6].

Spektroskopia Ramana jest metodą służącą do badania widm oscylacyjno-rotacyjnych cząsteczek. W rozproszonym przez badany ośrodek świetle, występują poza składową o jednakowej częstotliwości względem światła padającego (rozproszenie Rayleigha), składowe o zmienionej częstotliwości. Składowe te rejestrowane są zarówno po stronie większych jak i mniejszych częstotliwości i noszą nazwę odpowiednio składowych antystokesowskich i stokesowskich rozpraszania Ramana. Metoda ta dostarcza wiele istotnych informacji o budowie geometrycznej cząsteczek, charakterze wiązań występujących w tych cząsteczkach, a w przypadku ciał krystalicznych, między innymi, informacji o strukturze, uporządkowaniu sieci krystalicznej, właściwościach



Tabela 1. Lista przebadanych szminek

L.p.	Producent	Nazwa	Numer	Id	Kolor
1	Avon	Nude Perfection	-	Avon-1	różowy
2	Avon	Forstiest Mauve	-	Avon-2	różowy
3	Avon	Iced Coffee	-	Avon-3	różowy
4	Avon	Proper Pink	-	Avon-4	różowy
5	Avon	Pout	-	Avon-5	różowy
6	Avon	Blush Nude	-	Avon-6	różowy
7	Avon	Red 2000	-	Avon-7	czerwony
8	Eveline Cosmetics	-	478	Eveline-1	różowy
9	Eveline Cosmetics	-	488	Eveline-2	różowy
10	Eveline Cosmetics	-	482	Eveline-3	pomarańczowy
11	Golden Rose	-	119	GR-1	fioletowy
12	MAC	Cyber	B14	MAC-1	fioletowy
13	Miss Sporty	Spiced Rum	21	MS-1	brązowy
14	Miss Sporty	Sweet Berry	39	MS-2	czerwony
15	Oriflame	Vintage Rose	-	Oriflame-1	różowy
16	Rimmel	Water!-OOPS! Dark Night	380	Rimmel-1	fioletowy

sprężystych, naprężeniach oraz charakterze przejść fazowych.

Badane materiały i aparatura pomiarowa

Analizie poddano dwadzieścia pięć szminek różnych producentów, jednakże wyniki omówione w tej pracy dotyczą tylko szesnastu z nich. Badane szminki odróżniał od siebie kolor oraz odcień. Tabela 1 zawiera listę wybranych do analizy próbek (szminek) z wyszczególnieniem ich producentów, nazw handlowych, numerów, kolorów oraz nazw identyfikacyjnych (Id) używanych w pracy. W celu otrzymania widm odniesienia nałożono cienkie warstwy badanych preparatów na płytkę kwarcową z naniesioną na jej powierzchni warstwą złota o grubości 50 nm (zwane dalej jako podłoże odniesienia), firmy PHASIS. Następnie wybrano z nich dwa zestawy po pięć szminek w każdym. Zostały

one nałożone na obiekty codziennego użytku, na których można by było znaleźć ślady badanych materiałów. Widma otrzymane z próbek nałożonych na materiały podłożowe porównano z widmami otrzymanymi na podłożu odniesienia.

Próbki zostały przebadane za pomocą mikroskopu ramanowskiego inVia firmy Renishaw wyposażonego w 2 lasery generujące światło o trzech długościach fali $\lambda = 488$ nm, 514,5 nm oraz 785 nm. Widma Ramana rejestrowano przy wzbudzeniu linią laserową o długości fali $\lambda = 785$ nm w zakresie spektralnym 70-3200 cm^{-1} . Moc wiązki lasera na próbce mieściła się w zakresie 4-12,5 mW.

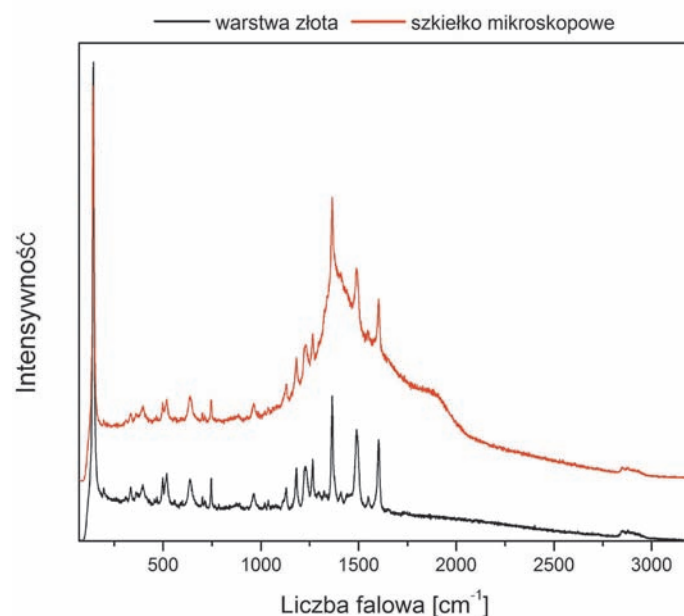
Wyniki badań i dyskusja

We wstępnej fazie prowadzonych badań próbki wybranych szminek nanoszono na szkiełko mikroskopowe.

Użycie takiego podłoża skutkuje występowaniem silnego, szerokiego pasma rejestrowanego w zakresie spektralnym 1000-2000 cm^{-1} , pogarszając w ten sposób jakość otrzymywanych widm. W związku z tym, konieczne okazało się

wybranie innego materiału jako podłoże odniesienia. Ostatecznie wybrano jako podłoże warstwę złota opisaną w poprzednim rozdziale. Dzięki temu obserwowane widmo jest pozbawione tła od podłoża i nie wykazuje żadnych pasm z nim związanych, a niewielki wzrost tła spowodowany jest naturalną fluorescencją badanego preparatu. Rys. 1 przedstawia widma szminki MS-1 zarejestrowane na złocie i szkiełku mikroskopowym. Sygnały pochodzące od badanej próbki nałożonej na szkło obserwowane są na silnym tle w zakresie spektralnym 1000-2000 cm^{-1} , związanym z charakterystyką oscylacyjną podłoża. Zjawisko to nie występuje w przypadku warstwy złota.

Widmo uzyskane na podłożu odniesienia przedstawione na rys. 1 można podzielić na trzy zakresy, a mianowicie poniżej 800 cm^{-1} , 1000-1700 cm^{-1} oraz 2800-3000 cm^{-1} . Pasma,



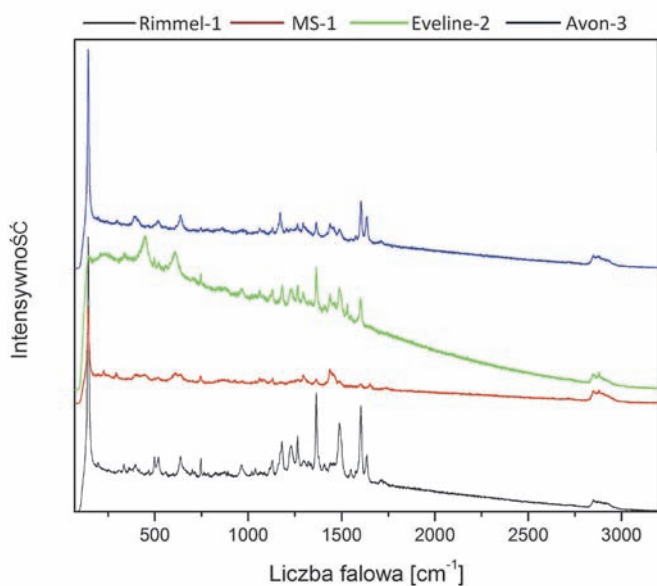
Rys. 1. Widmo Ramana szminki MS-1 na szkiełku laboratoryjnym i złotej płytce o grubości 50 nm

które znajdują się w zakresie spektralnym poniżej 800 cm^{-1} , można przypisać drganiom tlenków. W tym konkretnym przypadku pasma rejestrowane w położeniu 143 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 395 cm^{-1} , 517 cm^{-1} oraz 638 cm^{-1} można przypisać dwutlenkowi tytanu (TiO_2 – anataz), który stosowany jest jako pigment. Pasma, które znajdują się w zakresie spektralnym $1000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, odpowiadają różnego rodzaju woskom i olejom. Najczęściej stosowanym w produkcji woskiem jest wosk pszczeli. Można mu przypisać pasma znajdujące się w położeniu 1060 cm^{-1} , 1131 cm^{-1} , 1296 cm^{-1} oraz 2855 cm^{-1} . Ostatnią grupą jest szerokie pasmo z zakresu $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom wiązań C-H [1]. Na rys. 2 przedstawione są widma czterech szminek nanie-sionych na podłoże odniesienia. Zostały one wytworzone przez różnych producentów oraz różnią się kolorem. W tym

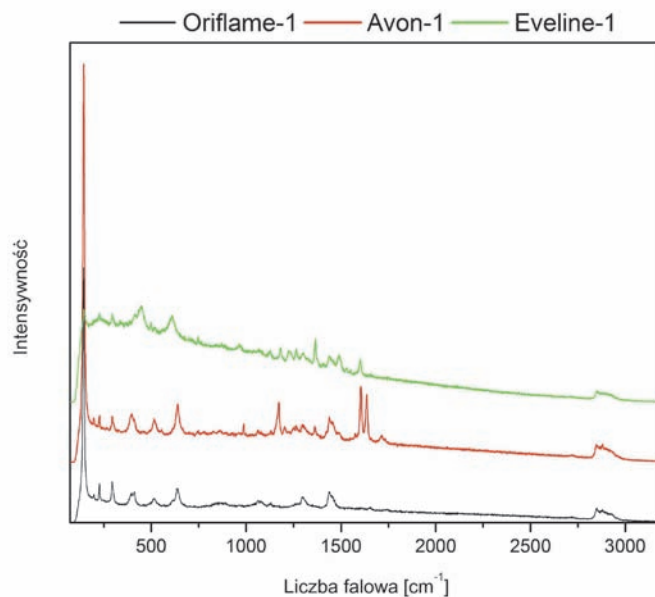
przypadku, różnice w zarejestrowanych widmach Ramana są tak wyraźne, że można je od siebie odróżnić już na etapie wstępnej analizy porównawczej. Jest to spowodowane dużą różnorodnością stosowanych składników przez producentów. Za kolor jak i odcień odpowiadają barwniki nieorganiczne (przeważnie tlenki), których sygnały obserwowane są poniżej 800 cm^{-1} . W tym obszarze spektralnym występują największe różnice w otrzymanych widmach. W przypadku różowej szminki Eveline-2 nie jest obserwowany silny sygnał pochodzący od TiO_2 występujący w położeniu 143 cm^{-1} . Odróżnia ją to od wielu szminek, gdyż anataz jest niezwykle często stosowanym barwnikiem. Istotne jest również stwierdzenie, czy możliwe jest rozróżnienie widm pochodzących nie tylko od szminek o zupełnie odmiennych kolorach, wyprodukowanych przez różne

firmy, ale także gdy badane materiały mają identyczny odcień? Na rys. 3 przedstawiono widma trzech różowych szminek wyprodukowanych przez trzy różne firmy: Oriflame, Avon oraz Eveline Cosmetics. Analiza otrzymanych danych daje jednoznaczną odpowiedź na postawione powyżej pytanie. Widmo szminki Eveline-1 odbiega od pozostałych. Natomiast w widmach szminek Oriflame-1 i Avon-1 można zaobserwować pewne podobieństwa. W tym przypadku, w zakresie spektralnym odpowiadającym za drgania tlenków, układ pasm w obu próbkach jest bardzo zbliżony. Różnice można zauważyć dopiero w zakresie liczb falowych $1000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, który został wcześniej przypisany woskom i olejom. Dzięki temu można stwierdzić, że firmy Oriflame oraz Avon zastosowały inne składniki w produkcji swoich kosmetyków.

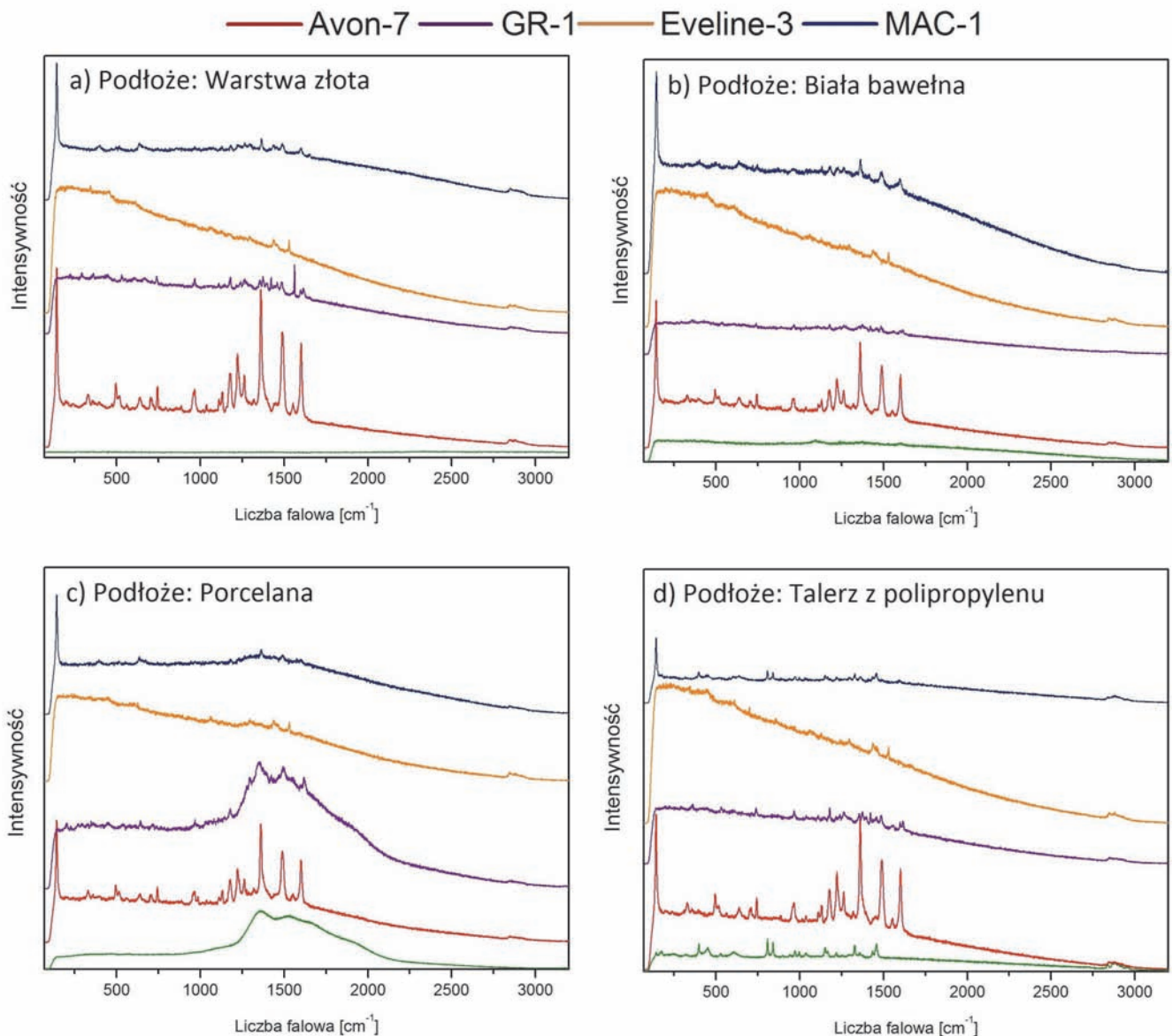
W tym miejscu należy zaznaczyć, że ze względu na mnogość producentów oraz tworzonych serii, a co za tym idzie liczbę szminek występujących na rynku, nie jest możliwe stworzenie pełnej bazy danych, która umożliwiłaby szybką identyfikację próbki poprzez wyszukanie jej widma w stosownej bazie. W związku z tym, w sytuacji gdy nie jest możliwe odnalezienie widma próbki w bazie danych, konieczne jest porównanie widma zebranego materiału dowodowego z materiałem źródłowym pozyskanym od osób podejrzanych. Ponadto należy brać pod uwagę wpływ podłoża na widma badanych próbek, zwłaszcza przy niewielkiej ilości badanego materiału. W takiej sytuacji, w widmie badanej próbki mogą pojawić się dodatkowe pasma pochodzące od podłoża, co należy uwzględnić podczas opracowywania otrzymanych widm Ramana. W dalszej



Rys. 2. Zestawienie widm Ramana otrzymanych dla czterech szminek różnych producentów na podłożu odniesienia



Rys. 3. Widma Ramana trzech różowych szminek różnych producentów na podłożu odniesienia



Rys. 4. Zestawienie widm Ramana czterech szminek różniących się pod względem koloru i producenta na czterech podłożach

części pracy skupiono się na porównaniu i analizie różnych szminek naniesionych na to samo podłoże.

Pierwszy zestaw składa się z czterech próbek różniących się od siebie kolorem oraz pochodzeniem (różni producenci). Następnie wybrano cztery materiały podłożowe, na które nałożono szminki: podłoże odniesienia, biała bawełna, porcelana i talerz wykonany z polipropylenu. Otrzymane

widma pogrupowano w zależności od zastosowanego podłoża i przedstawiono na rys. 4. Kolorem zielonym na wykresach zaznaczone są widma Ramana pochodzące od danego materiału podłożowego. Na podłożu odniesienia (rys. 4a), najlepsze pod względem jakości jest widmo czerwonej szminki Avon-7. Najmniej pasm widocznych jest natomiast dla Eveline-3. Każda z czterech zmierzonych próbek

posiada unikatowe widmo, które umożliwia odróżnienie jej od pozostałych.

Pierwszym kryterium podziału może być brak, zazwyczaj bardzo intensywnego pasma, położonego w około 140 cm^{-1} , które odpowiada drganiom TiO_2 . Nie jest ono obserwowane w widmach Eveline-3 oraz GR-1, natomiast pojawia się w pozostałych dwóch widmach. W celu odróżnienia od siebie szminek Eveline-3 oraz

GR-1, wystarczy porównać liczbę pasm aby jednoznacznie stwierdzić, że są to dwa różne produkty. Podobnie jest w przypadku próbek Avon-7 i MAC-1.

Dla próbki Avon-7 na bawełnie (rys. 4b) obserwowane jest jedynie niewielkie zmniejszenie intensywności pasm. Natomiast w widmie szminki GR-1, intensywność pasm bardzo zmalała w stosunku do podłoża odniesienia. Jedynym

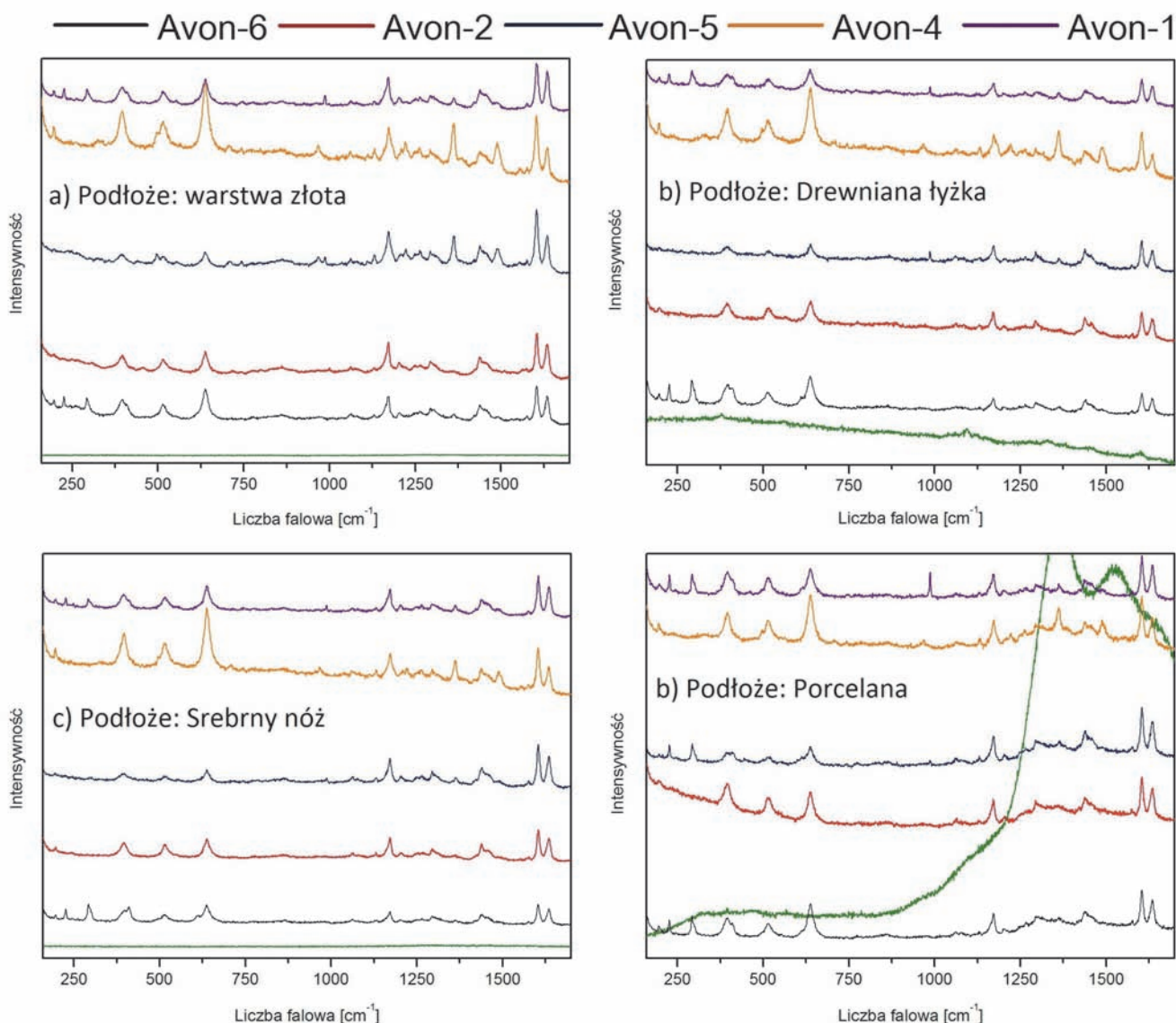
czynnikiem odróżniającym ją od szminki Eveline-3 jest fakt, że dla drugiej z nich widoczna jest silna fluorescencja, co przedstawia rys. 4b. Fluorescencja może być spowodowana obecnością barwnika, który nadaje jej pomarańczowy kolor. W przypadku próbki MAC-1 zarejestrowane widmo jest porównywalne do uzyskanego na podłożu odniesienia. Widoczny jest niewielki wzrost tła fluorescencji. Można ją bez problemu odróżnić od szminki Avon-7.

Porcelana (rys. 4c), podobnie jak szkło, wykazuje szerokie, złożone pasmo w zakresie spektralnym 1000-2000 cm^{-1} , wpływając w pewnym stopniu na jakość widma Ramana. W przypadku szminki GR-1 pasma ramanowskie rejestrowane są na silnym tle pochodzącym od podłoża. Również w przypadku MAC-1 wiele pasm w tym zakresie nie jest widocznych, co powodowane jest wpływem podłoża. Mimo to, wciąż można odróżnić te próbki od siebie, gdyż tylko

w jednej z nich występuje intensywne pasmo pochodzące od TiO_2 .

W odróżnieniu od poprzednich materiałów podłożowych, talerz z polipropylenu (rys. 4d) posiada własne bogate widmo Ramana. Dla szminek Avon-7, GR-1 oraz Eveline-3 obserwowane widma Ramana są porównywalnej jakości względem tych, uzyskanych na podłożu odniesienia. Natomiast w przypadku MAC-1, w widmie pojawiają się dodatkowe pasma,

pochodzące od zastosowanego materiału podłożowego w przedziale spektralnym od około 450 cm^{-1} do 1000 cm^{-1} . Pojawienie się nowych pasm jest zjawiskiem niekorzystnym. Ich obecność może negatywnie wpłynąć na analizę porównawczą i identyfikację próbki. W takiej sytuacji należy pamiętać, aby podczas interpretacji widm ramanowskich wyeliminować pasma pochodzące od podłoża. W przypadku szminek o zupełnie różnych kolorach,



Rys. 5. Zestawienie widm Ramana pięciu różowych szminek firmy Avon na czterech podłożach



posiłkować się można również wstępnym porównaniem koloru, w celu wyeliminowania w dalszej analizie badanych widm skrajnych próbek. Jednakże, jeśli okaże się że wszystkie szminki mają identyczny, bądź zbliżony kolor czy odcień, metoda organoleptyczna (porównanie wzrokowe) może zawieść. Dlatego kolejny zestaw próbek składa się z pięciu szminek o podobnym odcieniu. Wybrane materiały podłożowe, to warstwa złota (podłoże odniesienia), drewniana łyżka kuchenna, srebrny nóż oraz porcelana. W celu zaobserwowania subtelnych różnic pomiędzy widmami ograniczono zakres pomiarowy do przedziału 160-1700 cm^{-1} . Zestawione wyniki pomiarowe przedstawia rys. 5. Również w tym przypadku kolorem zielonym na wykresach zaznaczone są widma pochodzące od danego materiału podłożowego. Pierwszym kryterium podziału na podłożu odniesienia (rys. 5a) jest obecność pasma o liczbie falowej około 1000 cm^{-1} . W widmie Avon-1 pasmo 165 cm^{-1} . Nie obserwuje się go w dwóch próbkach, a mianowicie w Avon-2 oraz Avon-5. W szmince Avon-5 pojawia się natomiast kilka pasm nieobecnych w Avon-2. Obserwowane są one w położeniu około 900 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} oraz 1500 cm^{-1} . W szmince Avon-4 obecne jest tylko jedno pasmo obserwowane w położeniu około 165 cm^{-1} . Odróżnia ją to zarówno od dwóch wcześniej omówionych próbek, w których te pasma w ogóle nie występują jak i od Avon-6 oraz Avon-1. We wspomnianych szminkach,

obok pasma obserwowanego w położeniu 165 cm^{-1} pojawia się jeszcze jedno dodatkowe pasmo w położeniu około 175 cm^{-1} . Czynnikiem, który je od siebie odróżnia jest obecność w widmie szminki Avon-1 pasma w około 1000 cm^{-1} . Kolejnym materiałem podłożowym jest drewniana łyżka kuchenna, na której zmierzono widma wybranych pięciu szminek (rys. 5b). W tym przypadku zaobserwowano silniejsze tło, niż w przypadku podłoża odniesienia, z kilkoma pasmami położonych w około 1100 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} oraz 1600 cm^{-1} . Z tego względu, widma nałożonych szminek są gorszej jakości, w stosunku do tych, otrzymanych na podłożu odniesienia. Jednakże część cech charakterystycznych dla badanych próbek wciąż jest dostrzegalna. Po analizie porównawczej najtrudniejsze jest odróżnienie od siebie szminek Avon-2 oraz Avon-5. Różnią się jedynie pojedynczym pasmem położonym w okolicy 1000 cm^{-1} . W widmie Avon-1 pasmo położone w okolicy 1000 cm^{-1} jest wciąż obecne. Dzięki temu nadal można rozróżnić ją od szminki Avon-6. Srebrny nóż jako podłoże (rys.5c) podobnie jak drewniana łyżka pogorszył jakość otrzymanych widm Ramana. Jednakże wciąż, jako pierwsze kryterium podziału, można zastosować obecność pasm występujących w położeniu około 165 cm^{-1} . W widmie szminki Avon-5 pojawia się pasmo o liczbie falowej 1370 cm^{-1} , którego nie ma natomiast w Avon-2. Jego intensywność jest jednak tak mała, że można

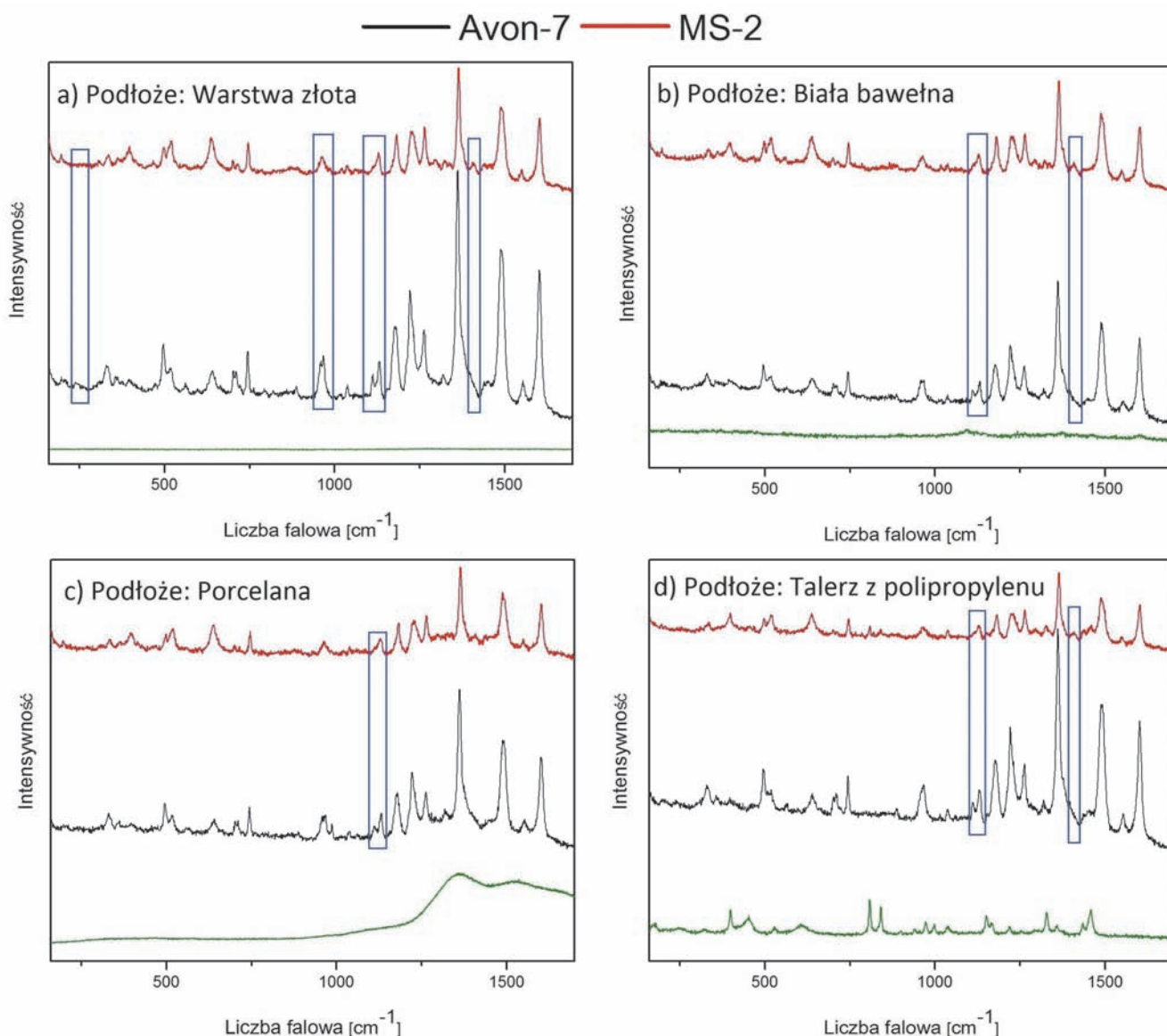
je uznać za niemal niemożliwe do rejestracji. Podobne wnioski można wyciągnąć z analizy danych uzyskanych dla szminek Avon-6 oraz Avon-1. Na podłożu odniesienia widma tych szminek różniły się jedynie jednym pasmem o liczbie falowej około 1000 cm^{-1} . Pomimo małej intensywności tego pasma jest ono wciąż widoczne. Pozwala to odróżnić obie próbki od siebie.

Ostatnim podłożem, na które nałożono powyższy zestaw szminek, jest porcelana (rys. 5d). Jak już zostało stwierdzone wcześniej, dla porcelany, rejestrowane jest silne, szerokie pasmo w zakresie spektralnym 1000-2000 cm^{-1} . Z tego też powodu bardzo pogarsza się jakość widm preparatów na nią nałożonych. W tym przypadku grubość nałożonych warstw próbki była na tyle duża, że wpływ podłoża nie jest obserwowany. Jednakże, gdyby nałożona na podłoże warstwa była bardzo cienka, wpływ podłoża byłby na tyle istotny, że w znaczący sposób mogłoby uniemożliwić identyfikację próbek. W widmie Avon-5 widoczne są dwa dodatkowe pasma położone w około 200 cm^{-1} oraz 270 cm^{-1} . Nie były one obserwowane ani na podłożu odniesienia, ani na wcześniej omówionych materiałach podłożowych. Ich obecność zmienia widmo na tyle, że w przypadku analizy porównawczej identyfikacja mogłaby okazać się niemożliwa. Widmo to jest bardzo podobne do otrzymanego w przypadku Avon-6.

Niezależnie od producenta, najbardziej zbliżone do siebie pod względem składu są

czerwone szminki [7]. Aby to potwierdzić, analizie poddano dwie czerwone szminki: Avon-7 oraz MS-2. Nałożono je na cztery materiały podłożowe: warstwę złota, porcelanę, bawełnę oraz plastikowy talerz. Kolorem zielonym na wykresie zaznaczone są widma pochodzące od danego materiału podłożowego. Również i w tym przypadku, dopiero szczegółowa analiza w zakresie mniejszych liczb falowych pozwala dostrzec subtelne różnice w obu widmach. Zestawienie widm Ramana poddanych analizie przedstawia rys. 6. Niebieskimi prostokątami zaznaczono miejsca, w których widma różnią się od siebie. Najwięcej rozbieżności jest widocznych na podłożu odniesienia. Jest to spowodowane faktem, iż otrzymane na nim widma zawsze są najlepszej jakości. Różnice są niewielkie i aby je zauważyć, konieczna jest szczegółowa analiza w różnym zakresie liczb falowych. Są one jednak na tyle wyraźne, że pozwalają na odróżnienie szminek od siebie.

W przypadku pozostałych trzech zastosowanych materiałów podłożowych, otrzymane widma są gorszej jakości w stosunku do podłoża odniesienia. W konsekwencji, podczas analizy obserwowana jest mniejsza liczba różnic. W przypadku porcelany, tylko jedno pasmo o liczbie falowej 1120 cm^{-1} odróżnia widma od siebie. W widmie szminki MS-2, nałożonej na talerz z polipropylenu, pojawiają się pasma położone w okolicy 800 cm^{-1} , pochodzące od podłoża. Jest to niepożądane



Rys. 6. Widma Ramana dwóch czerwonych szminek na czterech różnych podłożach

zjawisko, jednakże nie wpływa na rozróżnienie próbek od siebie.

Wnioski

Na podstawie wykonanych badań można stwierdzić, że spektroskopia Ramana może być przydatną metodą wykorzystywaną w kryminalistyce do badań oraz identyfikacji śladów szminek. Dzięki zastosowaniu, jako podłoża odniesienia warstwy złota o grubości 50 nm, możliwe jest

dokonanie analizy porównawczej wielu próbek i w konsekwencji odróżnienie ich od siebie. Widma Ramana preparatów badanych na podłożu odniesienia są najlepszej jakości i nie wykazują podwyższonego tła.

W przypadku analizy spektroskopowej śladów na różnych materiałach podłożowych rozróżnienie ich od siebie nie zawsze jest jednoznaczne. Jest to spowodowane wpływem podłoża na jakość widma. Nie-

które materiały np. porcelana, czy szkło, posiadają charakterystyczną strukturę szerokich pasm, przez co niektóre pasma przestają być widoczne. Inne natomiast posiadają sygnały, które uwidaczniają się w widmach badanych próbek, zmieniając ich charakter, a czasem nawet uniemożliwiając identyfikację.

Niezależnie od zastosowanego podłoża, jakość otrzymanego widma była gorsza od tego, na warstwie złota

(podłoże odniesienia). Wciąż jednak, w większości przypadków po szczegółowej analizie porównawczej widm, możliwe było rozróżnienie szminek od siebie. Dotyczy to również szminek o podobnych odcieniach tego samego producenta. Różnice sprowadzają się najczęściej do obecności lub braku jednej lub dwóch linii, jednak wciąż pozwalają one na rozróżnienie szminek między sobą. W zależności od zastosowanego materiału



podłożowego zmieniała się liczba obserwowanych różnic. Wyniki otrzymane dla dwóch czerwonych szminek wykazały, że w celu wytworzenia produktu o takiej barwie, producenci stosują bardzo zbliżone formuły i składniki. Niezwykle szczegółowa analiza tylko dwóch szminek pozwoliła na odnalezienie kilku odmiennych fragmentów widm Ramana. Również w tym przypadku, liczba różnic zmieniała się w zależności od materiału podłożowego. Przypuszczalnie, przy większej liczbie czerwonych szminek odróżnienie ich od siebie mogłoby okazać się znacznie trudniejsze, ze względu na wspomniane podobieństwo stosowanych składników.

Ze względu na wielu producentów oraz tworzonych serii, a w konsekwencji dużą liczbą

szminek na rynku, nie jest możliwe stworzenie kompletnej bazy danych, która umożliwiłaby szybką identyfikację próbki poprzez wyszukanie jej w stosownej bazie widm ramanowskich. Proces ten powinien przebiegać poprzez porównanie widma zebranego materiału dowodowego z materiałem źródłowym, pozyskanym od osób podejrzanych o dokonanie przestępstwa. Spektroskopia Ramana jest w tym przypadku bardzo przydatną metodą pozwalającą na wykonanie szybkiego pomiaru, uzyskanie jednoznacznych wyników bez potrzeby specjalnego przygotowania próbki i w konsekwencji, jak wspomniano wcześniej, może być brana pod uwagę jako potencjalna metoda mająca zastosowanie w kryminalistyce.

Pracę współfinansowano w ramach projektu 06/65/DSPB/0516

Literatura

- [1] Gardner P., Bertino M., Weimer R. and Hazelrigg E., Analysis of lipsticks using Raman spectroscopy, *Forensic Science International* 232 (2013) 67-72.
- [2] Vitek P., Ali E., Edwards H., Jehlicka J., Cox R. and Page K., Evaluation of portable Raman spectrometer with 1064 nm excitation for geological and forensic applications, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 86 (2012) 320-327.
- [3] Lepot L., De Wael K., Gason F. and Gilbert B., Application of Raman spectroscopy to forensic fibre cases, *Sci. Justice* 48 (2008) 109-117.
- [4] Hargreaves M., Page K., Munshi T., Tomsett R., Lynch G. and Edwards H., Analysis of seized drugs using portable

Raman spectroscopy in an airport environment - a proof of principle study *J. Raman Spectrosc.* 39 (2008) 873-888.

- [5] Zięba-Palus J., Michalski A. i Weselucha-Birczyńska A., Characterisation of paint samples by infrared and Raman spectra as a tool for criminalistic purposes, *J. Mol. Struct.* 993 (2011) 134-141.
- [6] Virkler K. i Lednew I., Raman spectroscopic signature of semen and its potential application to forensic body fluid identification, *Forensic Science International* 193 (2009) 56-62.
- [7] López-López M., Ozbek N. and Garcia-Ruiz C., Confocal Raman spectroscopy to trace lipstick with their smudges on different surfaces, *Talanta* 123 (2014) 135-139.

* Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

