

**Tekniikan kandidaatintyö**

**Raman-tekniikan käyttö rikostutkinnassa**

Lappeenranta 2018

Anna Haukilahti

LAPPEENRANTA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY  
LUT School of Engineering Science  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
TEKNIIKAN KANDIDAATINTYÖ

## **Raman-tekniikan käyttö rikostutkinnassa**

Lappeenranta 2018

Anna Haukilahti

Ohjaajat: Maaret Paakkunainen, Tiina Virtanen ja Liisa Puro

Tarkastaja: Maaret Paakkunainen

# TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
LUT School of Engineering Science  
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Anna Haukilahti

## **Raman-tekniikan käyttö rikostutkinnassa**

Tekniikan kandidaatintyö, kevät 2018

Sivuja 35, kuvia 12, taulukoita 1

Työn ohjaajat: Maaret Paakkunainen, Tiina Virtanen ja Liisa Puro

Työn tarkastaja: Maaret Paakkunainen

Hakusanat: Raman, spektroskopia, rikostutkinta, muste, kannettava Raman

Raman-tekniikkaa käytetään laajasti eri tutkimusalojen, kuten lääketeollisuuden ja geologian sovellutuksiin, ja se on alkanut kerryttää suosiotaan muun muassa rikostutkinnassa. Tämän työn tavoitteena oli selvittää ne syyt, miksi Raman-tekniikkaa käytetään juuri rikostutkinnassa.

Työssä käydään läpi Raman-spektroskopian perusteet sekä hyödyt ja haitat ajatellen rikosteknistä tutkintaa. Lisäksi esitellään yleisiä rikostutkinnassa Ramanilla analysoitavia näytteitä. Työn tueksi on tehty myös lyhyt laboratoriokoe musteiden analysoinnista. Muuten työ pohjautuu kirjallisuuteen ja tehtyihin tutkimuksiin.

Raman-tekniikan käyttöominaisuuksien ansiosta siitä on tullut ympäri maailman erittäin suosittu analyysitekniikka rikostutkinnassa. Näitä ominaisuuksia ovat esikäsitellyn tarpeettomuus, helppokäyttöisyys sekä näytteen vahingoittumattomuus analyysissä. Lisäksi käyttö saattaa parantaa analysoijan turvallisuutta vaarallisten aineiden analyysissä. Nämä menetelmän ominaisuudet ovat myös muihin rikostutkinnassa käytettäviin analyysimenetelmiin, kuten massaspektroskopiaan verrattuna suuri etu.

## SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ .....	2
LYHENTEET .....	5
1 JOHDANTO.....	6
2 MATERIAALIT JA MENETELMÄT.....	7
3 RAMAN-SPEKTROSKOPIA.....	7
3.1 VALON SÄTEILY JA RAMAN-SIRONTA .....	7
3.2 RAMAN-SPEKTROMETRI .....	9
3.3 RAMAN-SPEKTROSKOPIAN HAASTEET .....	12
3.4 ANALYYSI .....	13
3.4.1 Esikäsittely.....	13
3.4.2 Spektrin tulkinta.....	14
3.5 PINTAVAHVISTEINEN RAMAN-SPEKTROSKOPIA (SERS).....	15
3.6 KANNETTAVA RAMAN .....	15
3.7 RAMAN-MIKROSKOPIA.....	16
3.8 RESONANSSI RAMAN-SPEKTROSKOPIA (RRS) .....	17
4 RAMAN-TEKNIikka RIKOSTUTKINNASSA.....	17
4.1 VERI .....	18
4.2 HUUMAUSAINET .....	18
4.3 MUSTEET .....	19
4.4 KUIDUT .....	20
4.5 RÄJÄHDYSAINET .....	20
5 KOKEELLINEN OSUUS .....	21

5.1	TULOSTEN KÄSITTELY .....	23
5.2	POHDINTAA LABORATORIOKOKKEISTA.....	31
6	VERTAILUA MUIHIN ANALYYSIMENETELMIIN .....	31
6.1	IR-SPEKTROSKOPIA .....	32
6.2	MASSASPEKTROSKOPIA.....	33
7	JOHTOPÄÄTÖKSET .....	34
	LÄHDELUETTELO .....	36

**LYHENTEET**

CCD	Charge Coupled Device; varauskytkentädetektori
CID	Charge Injection Device; varausinjektiodetektori
CTD	Charge Transfer Device; varauksensiirtodetektori
IR	Infrared; infrapunavalo
LD-PE	Low-Density Polyethylene; matalan tiheyden polyeteeni
NIR	Near-Infrared; lähi-infrapuna (0,75-1,4 $\mu\text{m}$ )
RRS	Resonance Raman Spectroscopy; resonanssi-Raman-spektroskopia
SERRS	Surface Enhanced Resonance Raman Spectroscopy; pintavahvisteinen resonanssi-Raman-spektroskopia
SERS	Surface Enhanced Raman Spectroscopy; pintavahvisteinen Raman-spektroskopia/sironta
TATB	Triaminotrinitrobentzene; triaminotrinitrobentseeni
TNT	Trinitrotoluene; trinitrotolueeni
UV	Ultraviolet; ultraviolettivalo

# 1 JOHDANTO

Rikostutkinnassa tekninen näyttö on tärkeä osa tutkintaa, sillä esimerkiksi Suomessa teknisen näytön todisteet harvoin kumotaan oikeudessa (Reinikainen, 2015). Raman-tekniikan käyttö on tällä hetkellä ajankohtainen aihe rikosteknisessä tutkinnassa, sillä laitteen ominaisuudet verrattuna muihin spektrometriin menetelmiin, kuten massaspektroskopiaan ovat erittäin hyödyllisiä. Selkein tällainen ominaisuus Raman-spektroskopiassa on näytteen analysointi tuhoamatta sitä, sillä esikäsittelyä ei yleensä vaadita. Tulevaisuudessa Ramanin avulla voi olla mahdollista analysoida jopa DNA:ta. (The Forensics Library)

Raman-spektroskopiaa on tutkittu jo 1920-luvulta lähtien ja sen kehitys on kiihtynyt modernin teknologian kehityksen mukana. (Grasselli et al., 1981) Raman-tekniikan kehitys on lähtenyt reippaaseen nousuun kuitenkin vasta 90-luvulla. Nykyään Raman-tekniikan avulla voidaan analysoida rikostutkintaan liittyen lähes mitä tahansa näytteitä kynän ja tulostimen musteista verinäytteisiin. (The Forensics Library)

Raman-spektroskopialle on kehittynyt myös variaatioita, kuten kannettava Raman-spektrometri sekä niin sanottu SERS-tekniikka (Surface Enhanced Raman Spectroscopy), joka pystyy vahvistamaan heikkoa Raman-sirontaa ja siten helpottamaan spektrien tulkintaa. Näillä kummallakin on merkittävä asema rikosteknisessä tutkinnassa puolella. (Vahimaa et al.)

Työn tarkoituksena on selvittää, mitä ovat ne syyt, miksi Raman-tekniikkaa on kannattavaa käyttää rikosteknisessä tutkinnassa. Raman-tekniikan vertailu toisiin rikosteknisessä tutkinnassa käytettäviin spektroskooppisiin menetelmiin on myös osa tätä työtä. Työ on kirjallisuuskatsaus ja käsittelee Raman-efektin perusteet, sekä vastaa kysymyksiin siitä, miksi Ramania käytetään juuri rikostutkinnassa kokoamalla julkaistua tietoa. Työn tueksi on myös suoritettu lyhyt laboratoriokoe Ramanilla musteiden analysoinnista. Kokeen avulla työssä selvitettiin Raman-spektrometrin käyttöä, näytteiden esikäsittelyä ja detektorin tuottaman spektrin tulkintaa.

## 2 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Työn pohjana on käytetty laajasti kirjallisuutta ja internetistä löytyvää tietoa. Työn tueksi on suoritettu lyhyt laboratoriokoe, jonka avulla työssä selitetään näytteiden esikäsittelyä, Raman-spektrometrin käyttöä ja spektrien tulkintaa.

Laboratoriokokeessa tutkittiin 12 erilaista mustenäytettä paperilla ja muovisella sekä alumiinisella pinnalla, joista voitiin analysoida 8 näytettä. Kokeessa käytettiin Kaiser RXN1 Raman-spektrometriä ja MR-anturia (non-contact). Laitteen aallonpituus oli 785 nm. Kokeissa käytettiin näytteestä ja alustasta riippuen laserin tehoa 150 – 400 mW ja valotusaikaa 1 – 45 s. Jokainen analyysi tehtiin yhdellä akkumulaatiolla, eli näyte skannattiin vain kerran. Laite muodostaa spektrin aallonpituusalueelle 100 – 3425  $\text{cm}^{-1}$ .

## 3 RAMAN-SPEKTROSKOPIA

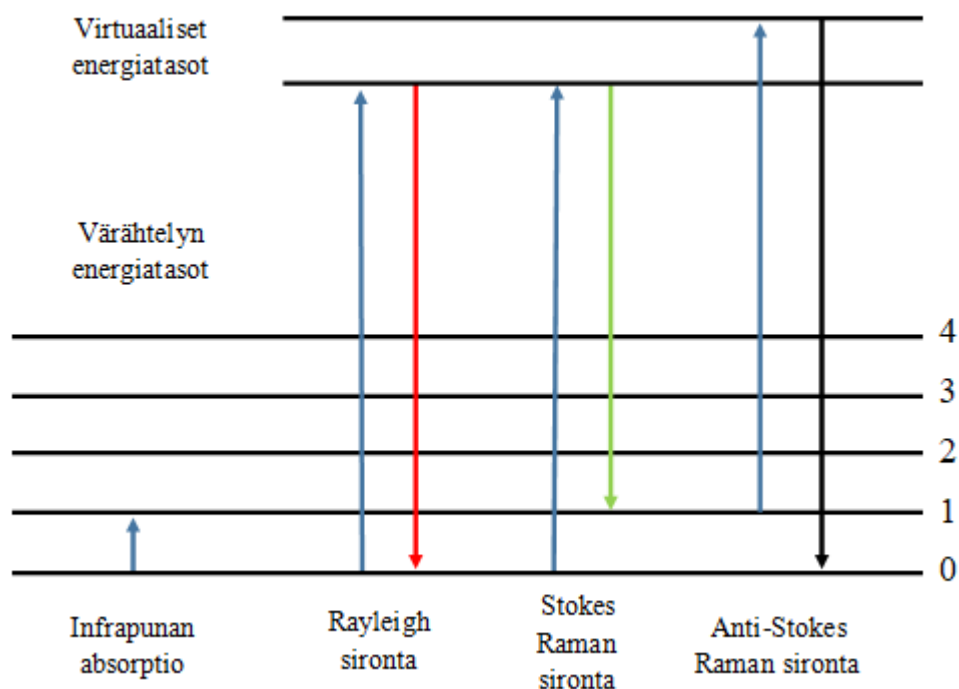
Raman-tekniikka sai alkunsa 1920-luvun lopulla, jolloin Raman-ilmiön huomasi C. V. Raman. 1930-luvulta lähtien tekniikkaa on tutkittu ja Raman-spektroskopia on kehittynyt nykyiseen muotoonsa. Laser-tekniikan kehittyminen on edesauttanut Raman-spektroskopian kehittymistä, ja sen avulla analyysiä on saatu tarkemmaksi. (Grasselli et al., 1981)

### 3.1 VALON SÄTEILY JA RAMAN-SIRONTA

Raman-efekti perustuu valon fotonien energian muutokseen niiden osuessa molekyylin kovalenttisiin sidoksiin (Grasselli et al., 1981). Kun molekyyliin osuu valoa, suurin osa valonsäteistä heijastuu pois molekyylin pinnasta muuttumattomalla aallonpituudella. Tätä ilmiötä kutsutaan nimellä Rayleigh-sironta. (Vahimaa et al.)



Fotoni vastaanottaa tai luovuttaa energiaa siroinnassa riippuen siitä, virittyykö molekyyli säteilystä vai palaako se perustilaan. Muuttuneella aallonpituudella heijastuvia valonsäteitä kutsutaan Raman-sironnaksi C. V. Ramanin mukaan. (Vahimaa et al.) Kuvassa 1 on esitetty elektronien energianmuutokset Raman-ilmiössä.



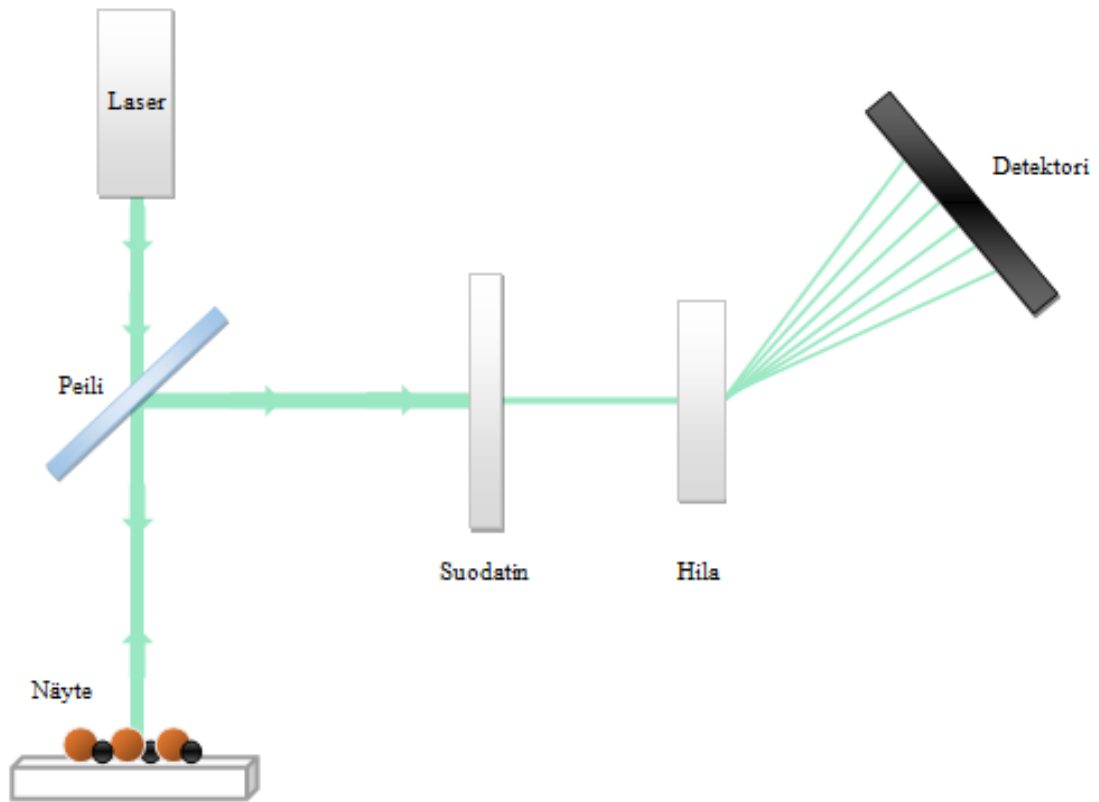
**Kuva 1.** Raman-ilmiötä kuvaava diagrammi, jossa nähdään fotonien energianmuutokset eri tilanteissa. Rayleigh-sironnassa ei tapahdu energian muutosta, mutta Raman-sironnassa niin Stokes- kuin anti-Stokes-sironnassa fotoni muuttaa energiaansa.

Kuvasta 1 voidaan nähdä, elektronien energianmuutokset, niiden osuessa molekyyliin. Lähes jokaisella erilaisella molekyyllillä on tietynlainen tapa värähdellä eri taajuuksilla, eli ominaiset energiatilat, jolloin molekyylit voidaan tunnistaa toisistaan havaitun Raman-sironnan avulla. Kuvasta 1 nähdään, että fotonit, joiden energiataso nousee perustilasta, ovat Stokes-sirontaa. Fotonit, joiden energiataso laskee perustilaan viritystasolta, ovat anti-Stokes-sirontaa. (Pulkkila,

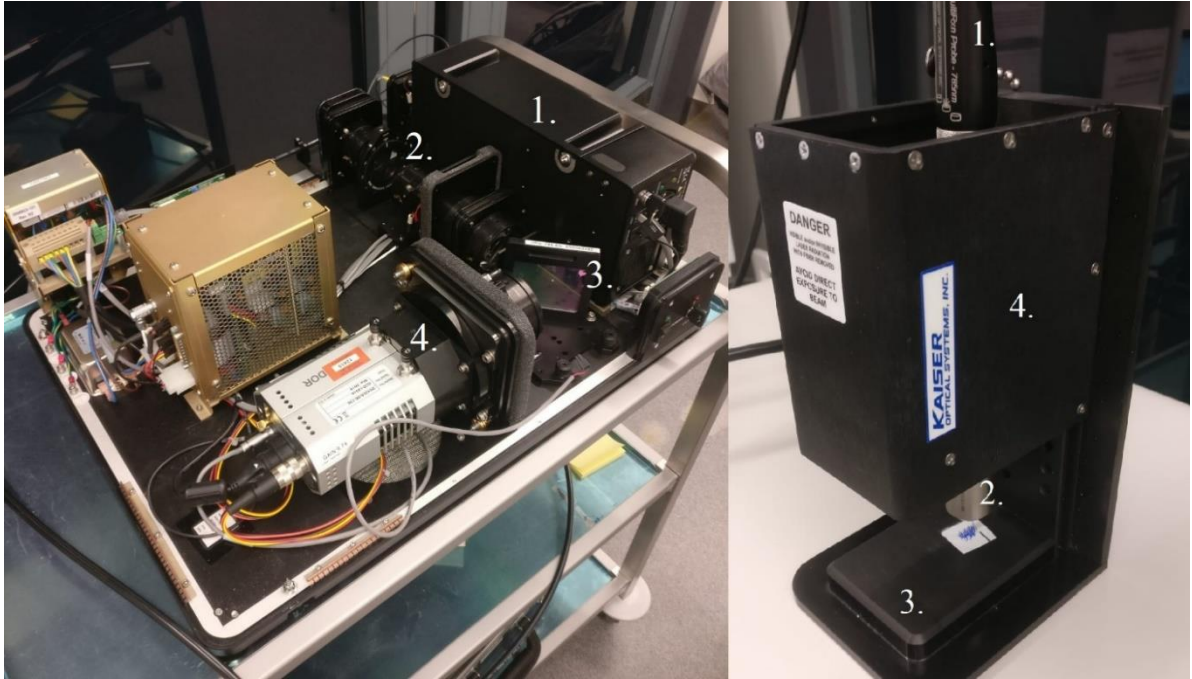
2010) Jokaisella molekyylillä on siis niin sanottu sormenjälki, joka identifioi molekyylin Raman-sironnan avulla. (Vahimaa et al.)

### 3.2 RAMAN-SPEKTROMETRI

Raman-spektrometreissä käytetään valonlähteenä laseria. Laserin avulla saadaan synnytettyä Raman-sirontaa, jota voidaan analysoida Raman-spektrometrillä. Laitteen detektori havaitsee Raman-sironnan ja analysoi sen, jonka jälkeen on mahdollista piirtää näytteen spektri. (Vahimaa et al.) Kuvassa 2 on esitelty Raman-spektrometrin rakenne, toimintaperiaate ja valon kulku yksinkertaistetusti ja kuvassa 3 on laboratorioskokeissa käytetty Raman-spektrometri.



**Kuva 2.** Raman-spektrometrin toimintaperiaate. Valonlähde on laser, josta valo kulkee näytteelle ja siroaa takaisinpäin peilien kautta suodattimelle ja hilalle. Hila hajottaa valon säteet, josta ne kulkevat detektorille. (Vahimaa et al.)



**Kuva 3.** Kuussa on esitelty laboratorioskokeissa käytetty Kaiser RXN 1 Raman-spektrometri. Vasemmanpuoleisessa kuvassa kohdassa 1 on laser, kohdassa 2 peilit ja suodatin, kohdassa 3 hila ja kohdassa 4 CCD-detektori. Oikeanpuoleisessa kuvassa on laitteen näytealusta. Kohdassa 1 on laitteelta alustalle kulkeva laser, kohdassa 2 non-contact MR-anturi, kohdassa 3 näytealusta ja kohdassa 4 liikuteltava suoja.

Kuvan 2 mukaan näytettä säteilytetään laservalolla, ja näytteestä takaisin siroavat säteet ohjataan peilin avulla suodattimelle. Suodatin poistaa Rayleigh-sironnan ja päästää läpi vain Raman-sironnan. Suodattimelta valo kulkee hilan (diffraction grating) läpi, joka hajottaa valon diffraktion avulla. Hajonnut valo ohjautuu detektorille, joka havaitsee ja analysoi vastaanotetut säteet.

Raman-spektrometreissa käytetään esimerkiksi CCD-detektoria (Charge Coupled Device), joka havaitsee UV-, näkyvää- ja infrapunavaloa. Detektorina voidaan käyttää myös CTD- ja CID-detektoria (Bumrah and Sharma, 2015). CCD-detektori havaitsee erittäin herkästi valoa ja on siksi erinomainen tunnistamaan vähäistä Raman-sirontaa. (HORIBA Scientific)

### 3.3 RAMAN-SPEKTROSKOPIAN HAASTEET

Ramanin suurimpia ongelmia on fluoresenssi joka peittää alleen heikon Raman-sironnan. Tämän vuoksi fluoresenssia pyritään Raman-spektroskopiassa vähentämään tai poistamaan spektristä kokonaan. Myös näytteen kuumeneminen ja palaminen laser-valon korkean intensiteetin takia on ongelmallista. (HORIBA Scientific)

Fluoresenssia voidaan vähentää valitsemalla sopiva aallonpituus. UV- ja IR- valo eivät aiheuta fluoresenssia kuten näkyvä valo. Ultravioletivalolla näytteen säteilyttäminen saattaa aiheuttaa fluoresenssia, mutta se pystytään erottamaan energiaeroavaisuuden takia spektrissä Raman-sironnasta. Infrapunavalon fotonien varaus ei puolestaan ole tarpeeksi korkea aiheuttamaan fluoresenssia. (HORIBA Scientific)

Näytteen kuumeneminen on myös huomattava ongelma Raman-spektroskopiassa. Niin näytteen ominaisuudet, kuin käsittelyaika ja laservalon intensiteetti vaikuttavat kuumenemiseen. Kuumenemiseen vaikuttaa myös laservalon fokuusoituminen hyvin pienelle alalle, jolloin intensiteetti kasvaa. Jos näyte on musta tai hyvin tumma, se saattaa kuumentua helpommin kuin esimerkiksi valkoinen näyte. Myös näytteen lämmönsitomiskyky on ominaisuus, joka saattaa kuumentaa näytettä normaalia enemmän. Kuumeneminen voi aiheuttaa näytteen syttymistä palamaan tai aiheuttaa suljetussa astiassa (esim. ampulli) räjähdysten. (West, 2016)

Raman-spektroskopiassa voidaan käyttää UV- IR- ja Vis-valoa. Laservalon aallonpituuden valinta riippuu täysin siitä, millaista näytettä analysoidaan. Näytteen ominaisuudet, kuten väri, läpinäkyvyys tai se, onko näyte orgaaninen vai epäorgaaninen vaikuttavat aallonpituuden valintaan. Muuttamalla aallonpituutta voidaan pyrkiä vähentämään esimerkiksi taustahäiriötä ja fluoresenssia. (Tuschel, 2016)

Raman-spektrometrillä voidaan analysoida lähes mitä tahansa, mutta poikkeuksena ovat puhtaat metallit ja niiden seokset. Metallit heijastavat kaiken niihin osuvan valon takaisin, mutta esimerkiksi metallurgiassa Ramania käytetään karbidiin, oksidien ja nitridien analysointiin, sillä ne synnyttävät Raman-sirontaa. (Renishaw).

### 3.4 ANALYYSI

Raman-spektrometrillä voidaan analysoida nesteitä, kaasuja ja kiinteitä aineita. Näyte voi olla suljetussa astiassa, kunhan valo pääsee kontaktiin näytteen kanssa. Näytteen edessä ja takana oleva pinta saattaa kuitenkin vaikuttaa säteilyn voimakkuuteen heikentävästi. Konfokaalisuus mahdollistaa analyysin astian seinämän tai esimerkiksi muovipussin sekä joidenkin lasien läpi. (Pelletier, 2003)

Raman-spektrissä ei näy juurikaan vettä, eikä se aiheuta spektriin voimakkaasti häiriötä. Tämä tarkoittaa, että näytettä ei tarvitse kuivata ennen käsittelyä. Myös lasilla, lääkkeiden täyteaineilla ja katalyyteillä on heikko Raman-vaste, jolloin niitä ei juuri näy spektrissä. Tästä syystä nesteitä ja kaasuja voidaan analysoida suljetuissa puhtaissa lasiastioissa. (Pelletier, 2003)

Vaikka lasilla on heikko Raman-vaste, se saattaa kuitenkin aiheuttaa häiriötä spektrissä. Tällöin voidaan pyrkiä valitsemaan lasilaatu, jolla olisi vielä heikompi Raman-vaste. Tällainen lasi on esimerkiksi kvartsi. On mahdollista myös käyttää läpinäkyviä materiaaleja, kuten kalsiumfluoridia ( $\text{CaF}_2$ ) tai magnesiumfluoridia ( $\text{MgF}_2$ ). (Renishaw)

Vaikka Ramania käytetään lähinnä kvalitatiiviseen analysointiin, voidaan sillä tehdä myös kvantitatiivista analyysiä. Näytteen sisältämien aineiden määrää voidaan arvioida laskemalla Raman-säteilyn intensiteetti, joka on suoraan verrannollinen molekyylien määrään näytteessä. (Pelletier, 2003)

#### 3.4.1 Esikäsittely

Raman-spektrometrillä voidaan analysoida useita erilaisia näytteitä ilman esikäsittelyä. Tällaisia aineita ovat jauheet, emulsiot, kuidut, lietteet, kalvot, pelletit, nesteet ja kaasut. Esikäsittelyä ei vaadita, sillä Raman-spektrometrin laservalon täytyy vain valaista näyte ja kerätä siroavat

säteet analysoitavaksi eikä edellä mainittuja näytteitä tarvitse sulkea erilliseen analyysiastiaan tai liuottaa. (Pelletier, 2003)

Esikäsitteily on tarpeellista, silloin jos näyte ei ole homogeenistä tai kunnolla sekaisin. Tällaisia näytteitä voivat olla esimerkiksi tabletit. Tällöin, kun laser osuu vain näytteen hyvin pieneen osaan, kaikkea näytematriisin osia ei välttämättä havaita. Ongelmaa on mahdollista vähentää sekoittamalla näyte kunnolla tai käyttämällä laseria, jonka valo osuu laajemmalle alueelle. (Bell et al., 2004)

Kaasut ja nesteet saattavat vaatia hieman esikäsitteilyä. Kaasumaiset ja nestemäiset näytteet on laitettava esimerkiksi ampulliin tai nesteillä kapillaariputkeen, josta ne on helpompi analysoida. Nesteitä voidaan analysoida puhtaina tai ne voidaan sekoittaa liuottimen kanssa. Kaasumaiset näytteet saattavat tuottaa hankaluuksia, sillä kaasujen konsentraatio on usein pieni ja Raman-sironna on silloin heikompaa. Kaasujen analysointi on kuitenkin mahdollista tehokkaammilla lasereilla ja paineistetussa ympäristössä. (Grasselli et al., 1981)

### 3.4.2 Spektrin tulkinta

Spektrin tulkintaa yksinkertaistaa spektrikirjasto, jonka avulla monimutkaisia spektrejä voidaan vertailla toisiinsa ja selvittää tarkasti, mitä näyte sisältää. Laitteet vertaavat spektrin piikkejä ja niiden sijainteja aallonpituusalueella kirjastossa olevien aineiden spektreihin. (The Forensics Library) Tällaiset kirjastot helpottavat erityisesti kannettavien Raman-spektrometrien käyttöä, sillä laitteen käyttäjällä ei välttämättä ole osaamista tulkita spektriä.

Spektrejä voidaan toki tulkita myös perinteisellä tavalla, eli itse tutkimalla spektrin piikkejä ja vertaamalla niitä jo olemassa olevaan tutkimustietoon. Spektrin piikit antavat informaatiota analysoidun näytteen sisältämistä aineista.

### 3.5 PINTAVAHVISTEINEN RAMAN-SPEKTROSKOPIA (SERS)

SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) eli pintavahvisteinen Raman-spektroskopia (tai pintavahvisteinen Raman-sironta) on Raman-spektroskopian variaatio, jonka avulla pystytään kasvattamaan Raman-sironnan intensiteettiä näytealustan metallisten nanorakenteiden avulla. Raman-sironta voi vahvistua menetelmän avulla jopa  $10^{10} - 10^{14}$  kertaiseksi (De-Yin et al., 2008). SERS:llä hyvin pienetkin määrät näytematriisin sisältämiä aineita voidaan havaita ja jopa yksittäinen molekyyli on mahdollista havaita. SERS-ilmiön myötä laserin osuessa näytteeseen ja näytealustan metallirakenteisiin, syntyy niin sanottuja hot spot alueita, jotka vahvistavat Raman-sirontaa. (Vahimaa et al.)

Nanorakenteiden metalleina voidaan käyttää esimerkiksi kultaa, hopeaa tai kuparia (Bumrah and Sharma, 2015). On myös ehdotettu, että puolijohdavia metallioksideja kuten volframioksidia voitaisiin käyttää SERS:n näytealustan nanorakenteina (Cong et al., 2015). Alustana käytettävät nanometallirakenteet voivat olla esimerkiksi nanopilareiden muodossa tai hajaantuneena sekalaisesti kuten nanopartikkelit (Vahimaa et al.). Alustan materiaali ja rakenne valitaan riippuen näytteestä ja tilanteesta. (Baia et al., 2008)

Näytealustan valinnan perusteena käytetään valintasääntöä. Materiaali ja rakenne vaikuttavat molekyylien symmetrisyyteen. Kun molekyyli on vuorovaikutuksessa metallirakenteiden kanssa, sen symmetria saattaa muuttua ja siten parantaa säteilyn pääsyä sidoksiin. (McNay et al., 2011)

### 3.6 KANNETTAVA RAMAN

Kannettava Raman tarjoaa erinomaisen mahdollisuuden paikan päällä tehtäville analyyseille. Rikospaikalle kannettava analyysilaitteisto mahdollistaa nopean analysoinnin ja nykyaikainen onlinekirjastoon liitetty spektrometri pystyy tunnistamaan näytteen helposti. Helppokäyttöisyys



mahdollistaa laitteen käytön myös spektroskopiaan vähemmän perehtyneelle käyttäjälle. Kannettavan Ramanin avulla voidaan myös nopeasti tunnistaa vaaralliset aineet, joiden lähettäminen laboratorioon saattaisi olla riski. Tällaisia aineita saattavat olla esimerkiksi räjähteet tai huumet. (The Forensics Library)

Nykyään kannettavat Raman-laitteet ovat niin kehittyneitä, että minkäänlaista esikäsitteilyä kentällä ei tarvita. Kannettavat laitteet tarjoavat mahdollisuuden tutkia myös erittäin suuria tai hauraita näytteitä ja esineitä, joita ei ole mahdollista siirtää kuten veistoksia tai maalauksia. (Bumrah and Sharma, 2015)

Myös kannettava Raman-spektrometri ja SERS on mahdollista yhdistää ja näin vahvistaa heikkoa Raman-sirontaa ja vähentää fluoresenssia. Tällaisissa laitteissa näytealustana käytetään SERS:ssä käytettäviä metallisia nanorakenteisia pintoja ja on mahdollista analysoida hyvin pienikonsentraatioisia ja vahvasti fluoresoivia näytteitä. (Spicher et al., 2016)

Toki on otettava huomioon, että kentällä analyysiä tehtäessä näytteet sisältävät paljon epäpuhtauksia ja nämä epäpuhtaudet hankaloittavat analyysiä. Tästä syystä myös spektrikirjastojen on oltava kehittyneitä, sekä sisältää laajan kirjon eri aineiden spektrejä. Verrattuna tavalliseen Raman-spektrometriin kannettava Raman on myös erittäin edullinen ja hinta on noin 20 000 - 30 000 \$ (Spicher et al., 2016).

### 3.7 RAMAN-MIKROSKOPIA

Raman-mikroskooppi on Raman-spektrometri, johon on yhdistetty optinen mikroskooppi. Mikroskoopin avulla laservalo saadaan kohdistettua näytteeseen hyvin tarkasti. Laite toimii kuten tavallinenkin Raman-spektrometri, mutta valo kulkee mikroskoopin kautta spektrometrille. (HORIBA Scientific)

Raman-mikroskoopilla voidaan tutkia erittäin pieniä näytteitä. Näyte voi olla jopa vain muutamman neliömikrometrin kokoinen. Mikroskoopin avulla näytettä voidaan analysoinnin aikana tutkia myös visuaalisesti. (Bumrah and Sharma, 2015) Rikostutkinnan kannalta mikroskooppi on erinomainen laite, sillä tutkittavien näytteiden määrä saattaa olla hyvin rajoitettu.

Raman-mikroskoopin avulla saadaan näytteestä kemiallista tietoa ja nähdä sen vaihtelua näytteen eri osissa. Tällaista kutsutaan mäppäykseksi (mapping). Mikroskooppi skannaa laserilla halutun alueen, josta voidaan piirtää spektrien avulla kuva. Tällainen kuva tarjoaa hyvin tarkkaa kemiallista ja rakenteellista tietoa näytteestä. Mäppäystä käytetään erityisesti biologisten näytteiden kuten kudosten ja solujen analysointiin. Myös mäppäys on näytettä tuhoamaton tekniikka. (Maaz, 2017)

### 3.8 RESONANSSI RAMAN-SPEKTROSKOPIA (RRS)

RRS, eli resonanssi Raman-spektroskopia on Raman-spektroskopian muoto. RRS:ssä valon aallonpituus valitaan tarkasti siten, että fotonien energiataso on hyvin lähellä tai sama Raman-siirtoavien fotonien energiatasoa. (Maaz, 2017)

Koska RRS lisää fluoresenssia, on sitä pyritty vähentämään yhdistämällä se pintavahvisteiseen Raman-spektroskopiaan (HORIBA Scientific). RRS:n ja SERS:n yhdistelmällä SERRS:llä voidaan saavuttaa kymmenkertainen tarkkuus analyysissä verrattuna perinteiseen Raman-spektroskopiaan. (Bumrah and Sharma, 2015)

## 4 RAMAN-TEKNIikka RIKOSTUTKINNASSA

Rikostutkinnassa Ramania käytetään näytteen tuhoutumattomuuden ja analyysin nopeuden takia. Analyysia nopeuttaa se, että esikäsitteilyä ei juurikaan tarvita ja tästä syystä näyte ei usein

myöskään tuhoudu. Rikostutkinnassa näytettä saattaa olla hyvin rajallinen määrä ja sitä on pysyttävä mahdollisesti analysoimaan useampia kertoja. (The Forensics Library)

#### 4.1 VERI

Verestä voidaan selvittää Ramanin avulla, onko näyte verta ja jopa veren ikä. Veren Raman-sironta on vahvaa ja sen takia sitä voidaan laimentaa jopa 1:250 kertaiseksi. Rikospaikoilla verta voidaan tutkia suoraan vähän Raman-sirontaa aiheuttavilta pinoilta kuten muoveilta tai metalleilta. Jos veri on pinnalla, joka häiritsee spektriä, voidaan veri liuottaa siitä irti. Koska laimennettu veri antaa myös selkeän spektrin voidaan esimerkiksi vaatteille ja muille kangaspinnoille roiskunutta verta analysoida. (Boyd et al., 2011)

Veren ikää voidaan arvioida spektrin piikkien suhteellisista korkeuksista. Esimerkiksi oksihemoglobiinia, eli hapettunutta hemoglobiinia kuvaavan piikin intensiteetti laskee veren kuivussa. On myös huomattu, että Raman-sironnan piikkien suhteellinen korkeus on erilainen, riippuen ihmisestä, jolle veri kuuluu. (Boyd et al., 2011)

#### 4.2 HUUMAUSAINHEET

Huumenäytteitä ja näytteitä, joiden epäillänsä sisältävän huumeita, voidaan tutkia turvallisesti läpinäkyvien muovien läpi laboratoriossa ja kannettavalla Ramanilla. Huumeita, joita kirjallisuudessa on analysoitu Ramanin avulla ovat esimerkiksi kokaiini, amfetamiini, metamfetamiini ja ekstaasi sekä erilaiset rauhoittavat lääkkeet. Nykyisin kannettavaa Ramania käytetään kenttätutkimuksessa, sillä analyysi voidaan tehdä siirtämättä näytettä löytökohdastaan ja tutkija turvallisuus paranee, kun esikäsittelyä näytteelle ei vaadita. Näytteeseen koskemattomuus rikostutkinnassa on tärkeää myös todistusaineiston kannalta. (Bumrah and Sharma, 2015)

Huumenäytteitä voidaan tutkia ihmisen kynsien päältä ja alta, sekä erilaisilta pinnoilta. Myös huumausaineiden analysointi ja havaitseminen Raman-tekniikalla alkoholiuomista on mahdollista. Analyysillä saadaan kvalitatiivista ja kvantitatiivista tietoa ja esimerkiksi RRS:n avulla spektri selkeytyy. Lisäksi monimutkaisten yhdisteiden tulkitseminen helpottuu. (Bumrah and Sharma, 2015)

Huumeiden tutkimuksessa SERRS:llä saavutetaan erittäin hyviä tuloksia. Tällä Raman-yhdistelmällä huumeista usein löytyvien epäpuhtauksien ja esimerkiksi värillisten pakkausten aiheuttamaa fluoresenssia voidaan vähentää. (Bumrah and Sharma, 2015)

### 4.3 MUSTEET

Rikostutkinnan kannalta musteiden analysointi on tärkeää. Analysoinnin avulla mustenäytteistä voidaan selvittää esimerkiksi ikä ja musteen lähde. Muun muassa asiakirjoja pyritään väärentämään lisäämällä niihin jälkeenpäin allekirjoituksia, päivämääriä tai ylimääräisiä lisäyksiä tekstiin. Luonnolliselle valolle altistaminen vaikuttaa musteeseen siten, että pystytään selvittämään musteen ikä. (Grechukha et al., 2017)

Jälkeen päin lisättyjä muutoksia asiakirjoissa voidaan tutkia myös sen perusteella, mitä pigmenttejä kaksi eri näytettä sisältää. Eri valmistajien kynien pigmentit ovat hyvin erilaisia sekoituksia ja siten toisella kynällä kirjoitetut lisäykset voidaan erottaa alkuperäisestä asiakirjasta. Myös eri tulostinten musteet voidaan erottaa. (The Forensics Library)

Musteiden tutkimisessa juuri Raman on erinomainen, sillä todisteiden kannalta on hyvin tärkeää, että näyte ei tuhoudu. Raman-spektrometrillä voidaan tutkia kynien musteita, tulostinten musteita sekä maaleja. (The Forensics Library) Etenkin musteilla ja maaleilla fluoresenssi aiheuttaa ongelmaa, mutta SERS:n avulla musteiden analysointia voidaan helpottaa merkittävästi (Geinman et al., 2009).

#### 4.4 KUIDUT

Myös kuitujen tunnistuksesta hyödytään rikostutkinnassa. Raman-spektroskopian avulla analysoitavasta kuidusta kuten muistakin näytteistä voidaan selvittää sen sisältämät molekyylit polymeerirakenteissa. Ramanin avulla voidaan analysoida tavallisten kuitujen lisäksi esimerkiksi mikrokuituja. Kuitujen analysointi ei vaadi esikäsitteilyä, mutta paras tulos saadaan siirtämällä analysoitavat kuidut inertille pinnalle, kuten metallille. On myös muistettava, että kuitujen väriaineet aiheuttavat Raman-sirontaa, jolloin ne näkyvät spektrissä. (Miller and Bartick, 2001)

#### 4.5 RÄJÄHDYSAINHEET

Vaarallisiksi oletettujen aineiden analysoinnin suurin ongelma on liikuteltavuus ja analysoijan turvallisuus. Rikostutkinnan kannalta räjähdysaineiden ja epäiltyjen räjähdysaineiden analysointiin turvallisinta tapa on kannettava Raman. Näytettä ei tällöin tarvitse välttämättä siirtää ja analyysi voidaan tehdä nopeasti ja turvallisesti. Lisäksi ei haittaa vaikka näyte on lasin tai muovin takana, kunhan valo pääsee kulkeutumaan laitteelta näytteelle ja takaisin. (Moore and Scharff, 2009)

Kannettava Raman on erinomainen tapa analysoida valkoisia ja jopa kirkkaita värillisiä näytteitä, kuten trinitrotolueenia (TNT) tai triaminotrinotobentseeniä (TATB). Hyvin tummat ja vahvat värit absorboivat kuitenkin paljon valoa ja aiheuttavat hankaluuksia analysoinnissa. Myös jotkut seokset ja muovisidoksia sisältävät räjähdysaineet saattavat aiheuttaa vahvaa fluoressssia. Tutkimukset ovat myös osoittaneet, että NIR-laseria (Near-Infrared) käytettäessä jotkin räjähteet saattavat reagoida ja aiheuttaa vaaratilanteen. Tällaisia ovat esimerkiksi armeijan käyttämien räjähteiden räjähdysaineet ja ruuti. (Moore and Scharff, 2009)

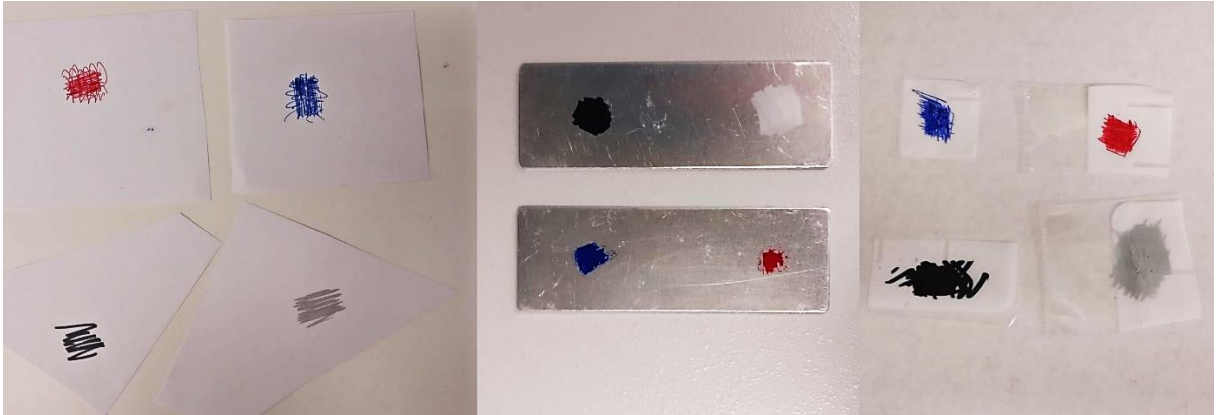
## 5 KOKEELLINEN OSUUS

Työn tueksi suoritettiin pieni laboratoriokoe musteiden analysoinnista Kaiser RXN1 Raman-spektrometrillä. Kokeellisen osuuden tarkoituksena oli perehtyä Raman-spektroskopiaan käytännössä ja pohtia analyysin kulkua rikosteknisen tutkinnan kannalta.

Laboratoriokokeissa analysoitiin neljän eri kynän musteita paperi- muovi- ja alumiinipinnalla. Kokeissa käytettyjä kyniä olivat sininen (Art.No. 88/41) ja punainen (Art.No. 88/50) *Stabilo*-kuitukärkikynä, musta *Sharpie*-permanenttitussi sekä hopeinen (No. 102) *Karetake*-kalligrafiakynä. Kynät on esitelty kuvassa 4. Jokaisella kynällä tehtiin mustejälki kolmelle eri alustalle. Kuvassa 5 on esitelty käsitellyt näytteet.



**Kuva 4.** Laboratoriokokeissa analysoitujen mustenäytteiden kynät. Ylhäältä alaspäin kuvassa on hopeinen kalligrafiakynä, musta permanenttitussi, punainen ja sininen kuitukärkikynä.



**Kuva 5.** Laboratoriokokeissa analysoidut näytteet. Vasemmanpuoleisessa kuvassa paperipohjalla olevat musteet, keskimmäisessä kuvassa alumiinipohjalla olevat musteet ja oikeanpuoleisessa kuvassa muovipohjalla olevat näytteet.

Kuvan 5 vasemmassa reunassa olevan kuvan näyttepohjana on tavallinen valkoinen tulostuspapery (*Zoom*, 80 g/m<sup>2</sup>). Keskimmäisen kuvan musteet on piirretty inerttiin alumiinilaattaan. Oikeanpuolimmaisessa kuvassa musteiden pohjana on käytetty *Amergrip*-pakastepussia, jossa näytteet on piirretty pakastepussin valkoiselle pinnalle. Muovin materiaali on matalan tiheyden polyeteeni (LD-PE). Taulukossa 1 on esitelty tehdyissä analyyseissä käytetyt spektrometrin asetukset.

**Taulukko 1.** Analysoidut näytteet ja niiden analyyseissä käytetyt Raman-spektrometrin asetukset.

Pohjamateriaali	Kynä	Laserin teho, mW	Valotusaika, s	Akkumulaatioiden määrä, kpl
<i>Paperi</i>	Puhdas	400	10	1
<i>Alumiini</i>	Puhdas	400	10	1
	Sininen	400	5	1
	Punainen	400	15	1
	Musta	150	1	1

	Hopea	400	45	1
<i>Muovi</i>	Puhdas	400	10	1
	Sininen	400	5	1
	Punainen	400	5	1
	Musta	400	3	1
	Hopea	400	5	1

Taulukossa 1 on esitelty muste- ja referenssinäytteiden analysointiin käytetyt asetukset. Paperipohjalla olevia musteita ei voitu analysoida, sillä laite poltti näytteeseen reiän laserin pienimmälläkin teholla, eikä saatu spektri ollut lukemiskelpoinen. Jos käytössä olisi ollut toisia lasereita, joissa olisi eri aallonpituus, olisi niitä voitu kokeilla ja saada näytteet mahdollisesti analysoiduiksi. Pienemmällä aallonpituudella kuumenemista voitaisiin vähentää.

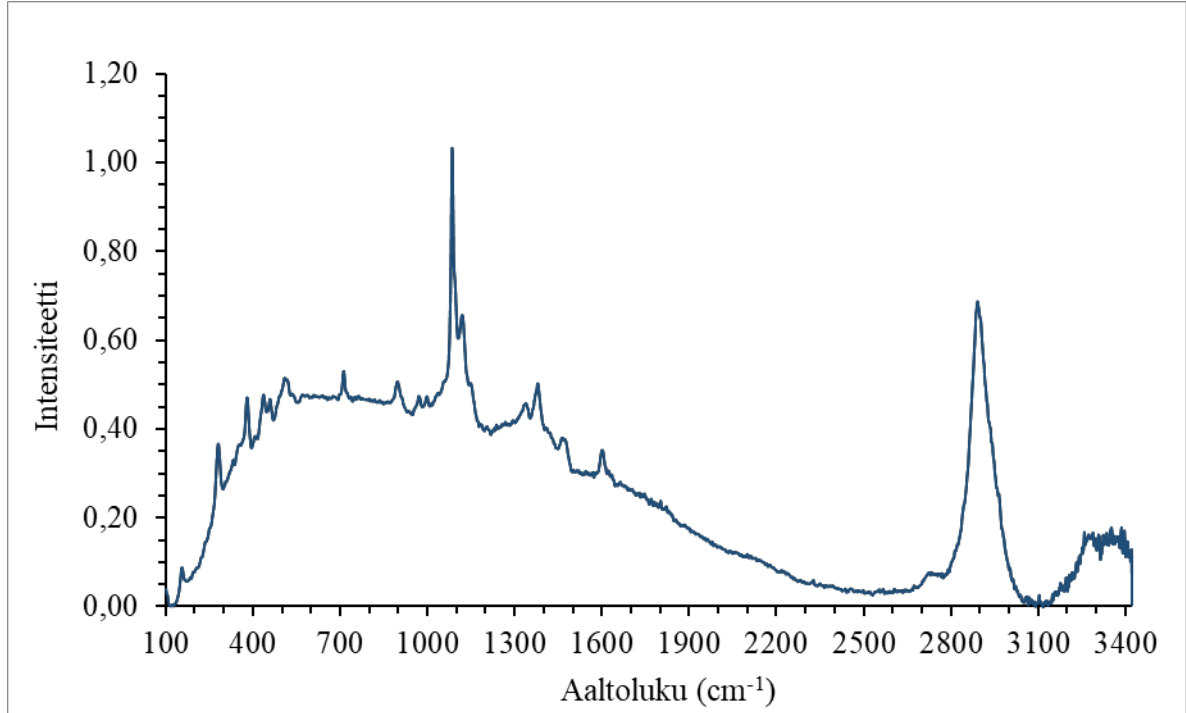
Jokainen näyte analysoitiin siten, että asetusten määrittäminen tehtiin näytteen yhdestä pisteestä ja analyysi itsessään tehtiin kolmesta eri kohdasta, sillä yhden kohdan pitkään säteilyttäminen saattaa muuttaa spektriä. Kaikkien näytteiden kolme analyysipistettä olivat lähes samanlaiset ja niistä valittiin selkein spektrin tulkintaa varten.

Analysoinnin jälkeen alumiinipohjalla olevissa mustenäytteissä ei näkynyt muutosta, mutta muoveissa näkyi pieniä reikiä säteilytetyissä kohdissa. Analyysissä saadut spektrit olivat kuitenkin lukemiskelpoisia.

## 5.1 TULOSTEN KÄSITTELY

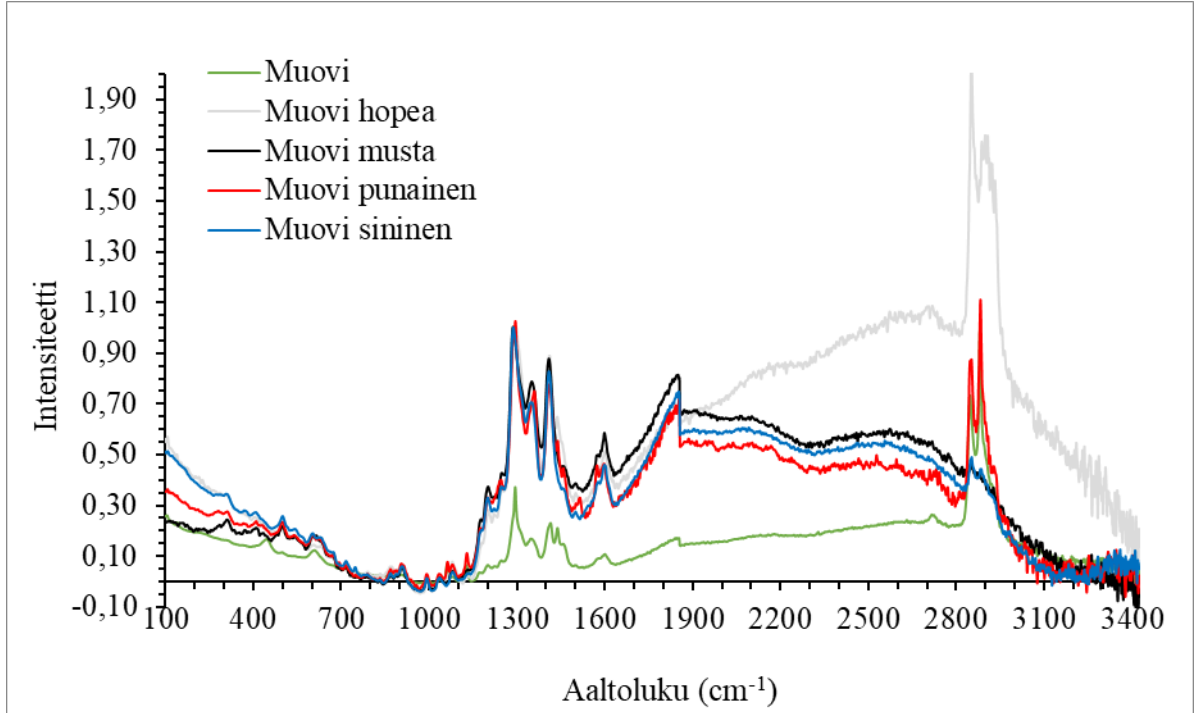
Analyysien jälkeen spektrit käsiteltiin siten, että pohjaviiva korjattiin ja spektreille tehtiin yksinkertaisin lineaarinen normalisointi Raman-spektrometrin tietokoneohjelmalla (iCRaman). Kuvissa 6 – 8 on esitelty analyyseista saadut spektrit.





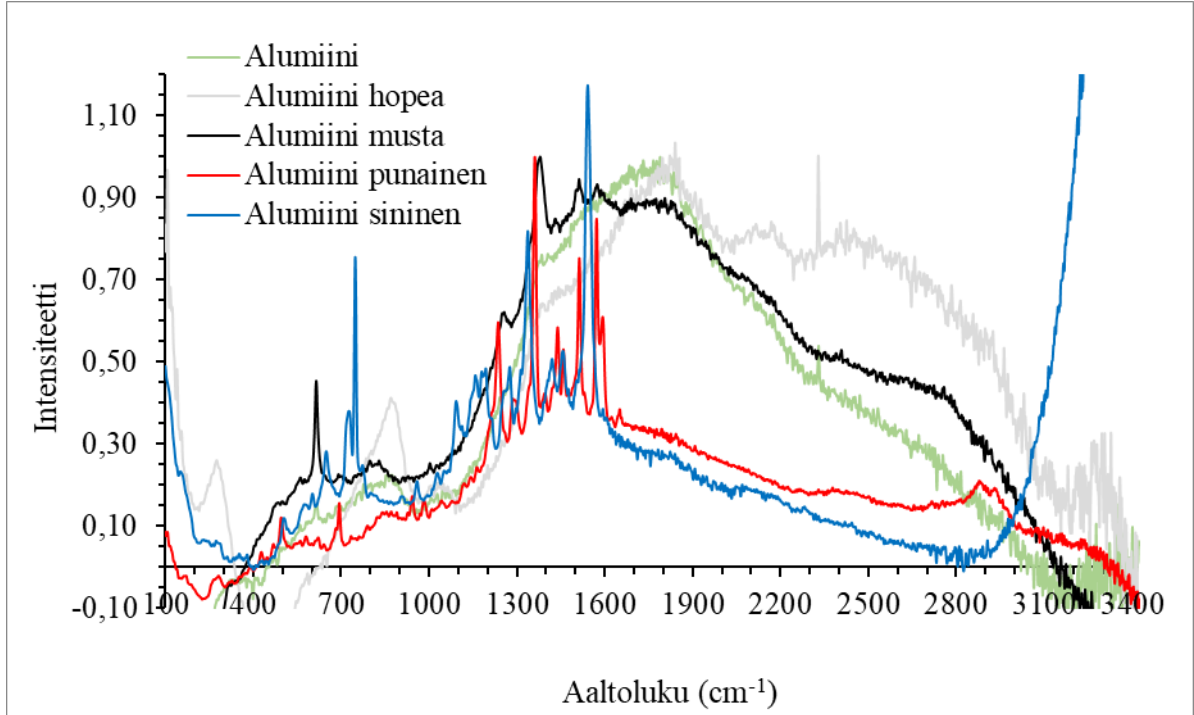
**Kuva 6.** Puhtaan paperin Raman-spektri.

Kuvassa 6 on esitelty puhtaan paperin spektri. Paperilla olleita mustenäytteitä ei voitu analysoida näytteiden palamisen takia. Spektristä voidaan kuitenkin nähdä, että jos analysoitaisiin mustenäytettä paperipohjalta, myös paperi tuottaisi Raman-sirontaa, jolloin tämä olisi otettava huomioon spektriä tulkittaessa. On toki mahdollista esimerkiksi raapia mustetta pois paperista ja analysoida se Raman-mikroskoopilla, jolloin säde saataisiin kohdistettua suoraan musteeseen.



**Kuva 7.** Muovipohjalla olevien mustenäytteiden spektrit mukaan lukien referenssinäyte.

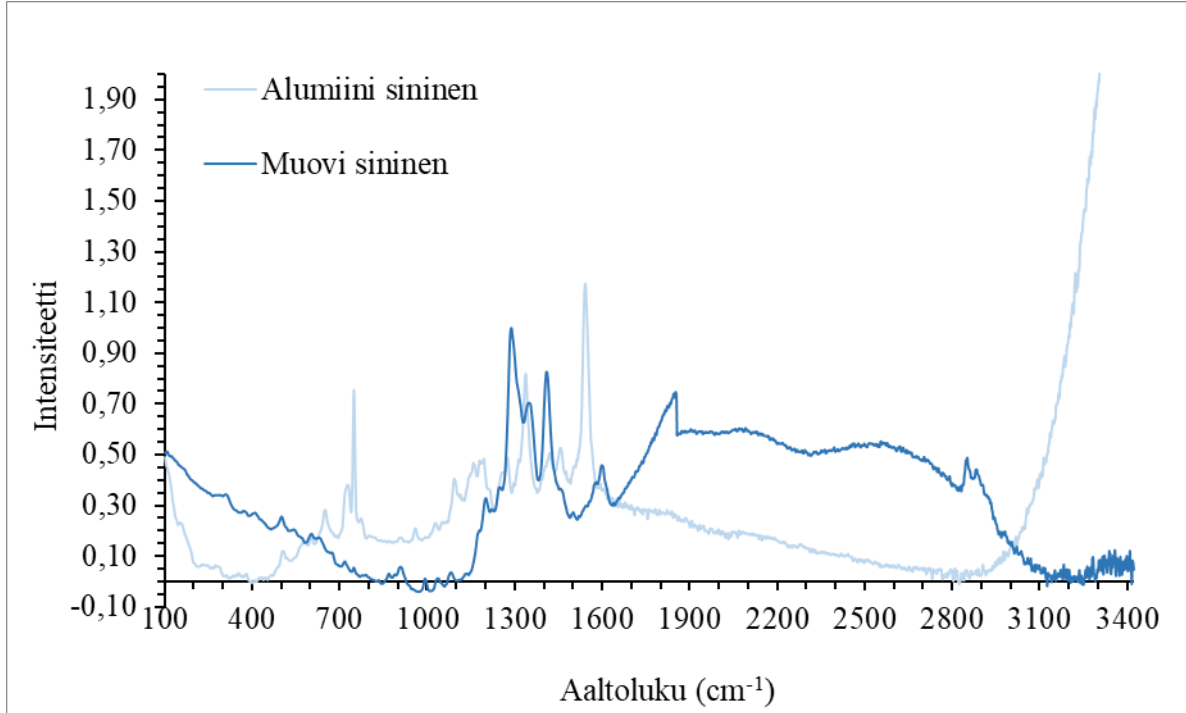
Kuvaan 7 on laitettu näkyviin kaikki muovipohjalla analysoidut mustenäytteet mukaan lukien muovin referenssinäyte, eli puhdas muovi. Kuvasta nähdään, että muovi muodostaa spektrissä piikit aaltoluvuilla 1300 cm<sup>-1</sup>, 1420 cm<sup>-1</sup>, 1600 cm<sup>-1</sup> ja 2850 – 2880 cm<sup>-1</sup>. Piikit aaltoluvuilla 1300 cm<sup>-1</sup> ja 1420 cm<sup>-1</sup> viittaavat CH<sub>2</sub>-ryhmään (AZO materials, 2014). Nämä samat piikit näkyvät niin referenssinäytteessä kuin myös mustenäytteissä, joten muovin aiheuttamat piikit hankaloittavat mustenäytteen spektrin tulkintaa. Kaikissa spektreissä oleva kohouma aaltoluvulla 1850 cm<sup>-1</sup> ei ole piikki vaan spektrin vaihtoalue, joka syntyy laitteen mitatessa spektrin kahdessa eri osassa.



**Kuva 8.** Alumiinipohjalla olevien mustenäytteiden spektrit mukaan lukien referenssinäyte.

Kuvassa 8 on esitetty samassa kuvaajassa alumiinipohjalla analysoidut näytteet sekä referenssinäyte, eli puhdas alumiini. Puhtaassa alumiinissa ei näy juurikaan selkeästi erottuvia piikkejä, paitsi aaltoluvulla  $2330\text{ cm}^{-1}$  pieni piikki. Tämä piikki ei kuitenkaan näy muissa kuin hopeanäytteessä. Alumiinipohjalta analysoidut näytteet ovat siis selkeämmin luettavissa, kun spektriä ei häiritse mikään taustalla oleva aine. Näin ollen mustenäytteiden spektreissä ei pitäisi alumiinipohjalla analysoituina näkyä muita kuin kynän sisältämien aineiden piikkejä.

Koska kynät sisältävät hyvin monimutkaisia ja uniikkeja yhdisteitä, on spektrejä hyvin vaikea alkaa tarkemmin tulkitsemaan, mutta yhtäläisyyksiä niiden väliltä voidaan etsiä. Kuvissa 9 – 12 on esitelty eri värien spektrit alumiini- ja muovipinnalla samassa kuvassa. Vertailemalla kahdella eri pinnalla olevia näytteitä saadaan kuva samasta kynästä otetusta näytteestä kahdella eri pinnalla ja nähdään miten paljon taustamatriisin aiheuttama spektri voi hankaloittaa näytteen analysointia.

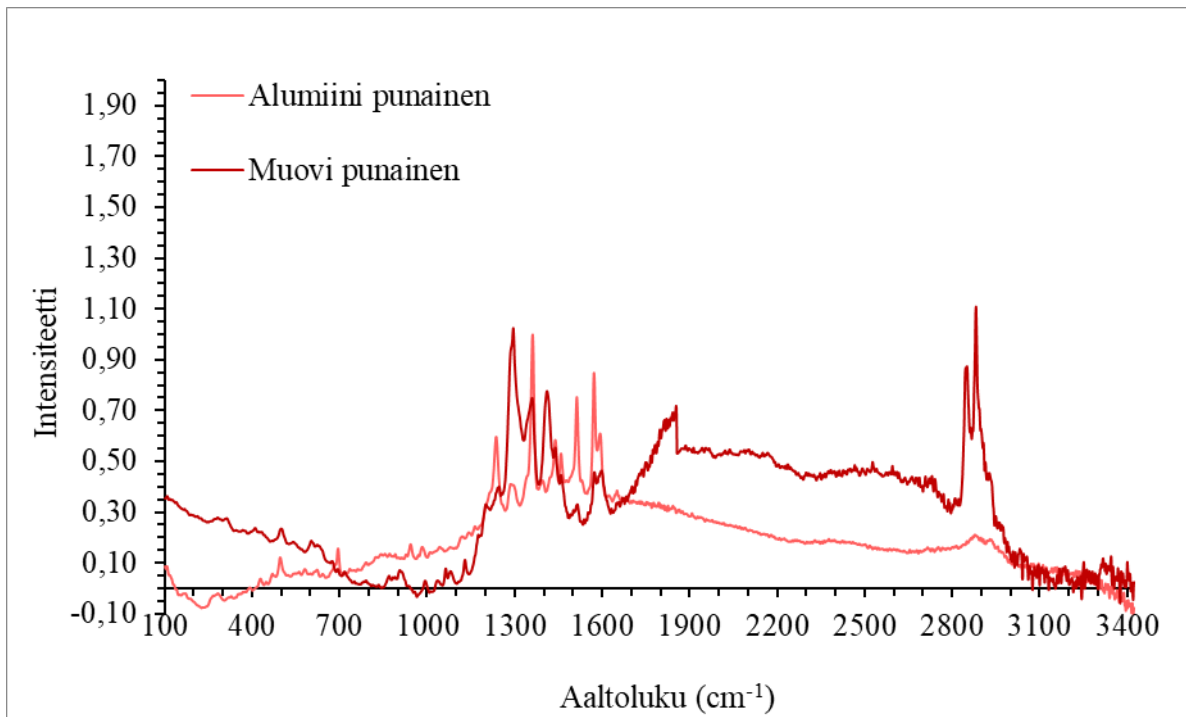


**Kuva 9.** Sinisten mustenäytteiden spektrit alumiini- ja muovipohjalla esitettynä samassa kuvajassa.

Kuvassa 9 on esitelty sinisen *Stabilo*-kuitukärkikynän analyysin tulokset. Spektrejä tutkimalla huomataan, että yhtäläisyyksiä näillä kahdella eri pohjalta analysoidulla näytteellä ei ole kuin muutama. Selkeimmät piikit näkyvät aaltolukualueella  $1250\text{ cm}^{-1} - 1600\text{ cm}^{-1}$ , mutta koska muovinäytteellä puhtaan muovin piikit osuvat samoihin kohtiin, on vaikea sanoa, näkyykö tällä alueella musteesta syntyviä piikkejä. Voidaan kuitenkin todeta, että koska alumiinipohjalla olevan näytteen spektrissä ei pitäisi näkyä muita kuin musteen piikkejä, tällä alueella olevat piikit ovat osin musteen synnyttämiä.

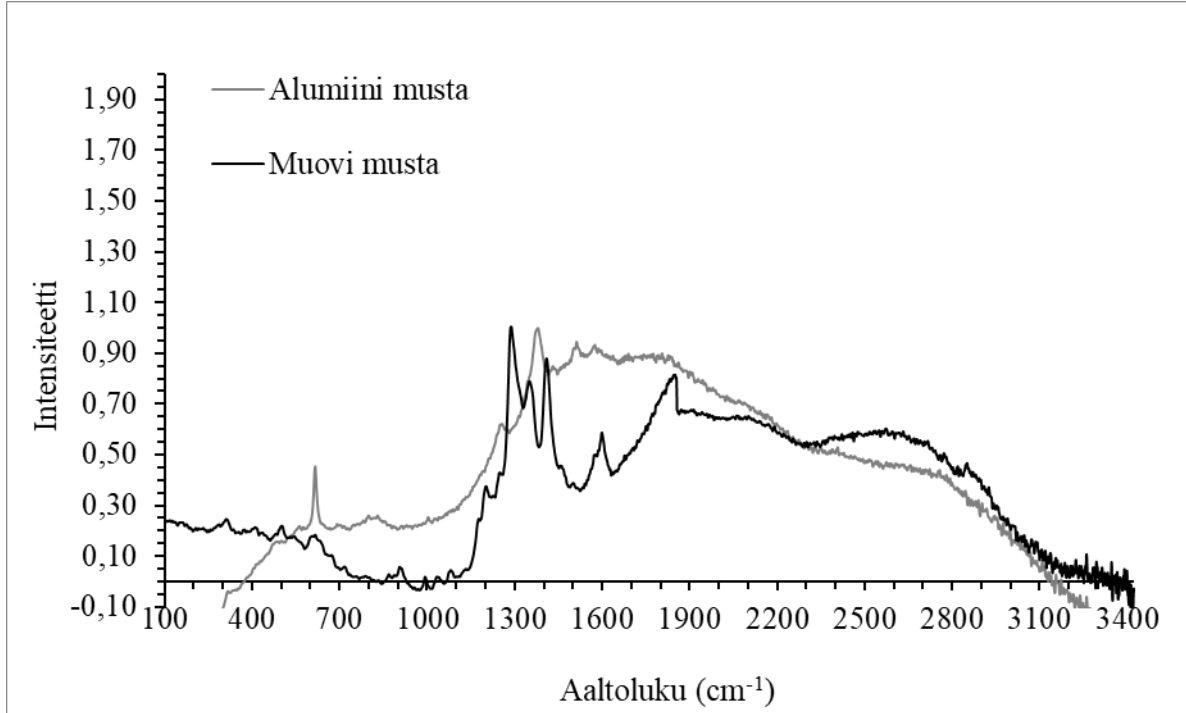
Yhtäläisyyksiä kuitenkin löytyy, vaikka ne eivät ole selkeitä. Ensimmäinen yhteinen piikki löytyy aaltoluvulta  $500\text{ cm}^{-1}$ , jonka intensiteetti ei ole kovin suuri. Se on kuitenkin molemmissa spektreissä samalla kohdalla ja muovin referensinäytteessä tällaista piikkiä ei ole. Kolme yhtäläistä piikkiä voidaan nähdä aaltolukualueen  $1250\text{ cm}^{-1} - 1600\text{ cm}^{-1}$  välillä. Aaltoluvuilla 1200

$\text{cm}^{-1}$ ,  $1300 \text{ cm}^{-1}$  ja  $1540 \text{ cm}^{-1}$  on molemmissa spektreissä piikki. Muovipohjalla olevasta mustenäytteestä nämä piikit ovat kuitenkin hyvin samalla kohdalla kuin puhtaan muovin piikit. Osin nämä piikit saattavat siis jäädä piiloon. Alumiininäytteessä aaltoluvulla  $1540 \text{ cm}^{-1}$  olevalla piikillä on korkea intensiteetti ja se on hyvin selkeä. Tämä piikki syntyy mustenäytteestä.



**Kuva 10.** Punaisten mustenäytteiden spektrit alumiini- ja muovipohjalla esitettynä samassa kuvaajassa.

Kuvassa 10 on esitelty punaisen *Stabilo*-kuitukärkikynän analyysin tulokset. Kuten siniselläkin kynällä, aaltolukualueella  $1250 \text{ cm}^{-1}$  –  $1600 \text{ cm}^{-1}$  on eniten piikkejä. Punaisen musteen spektreistä löytyy kuitenkin hieman enemmän yhtäläisyyksiä, kuin sinisillä näytteillä. Selkeimmät yhtäläisyydet löytyvät aaltoluvuilta  $1230 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1360 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1510 \text{ cm}^{-1}$  -  $1570 \text{ cm}^{-1}$  ja  $1590 \text{ cm}^{-1}$ . Osa näistä piikeistä jää muovipohjalta analysoidulla musteella hieman piiloon, mutta ne kuitenkin näkyvät spektrissä. Näiden piikkien voi olettaa olevan musteesta johtuvia.

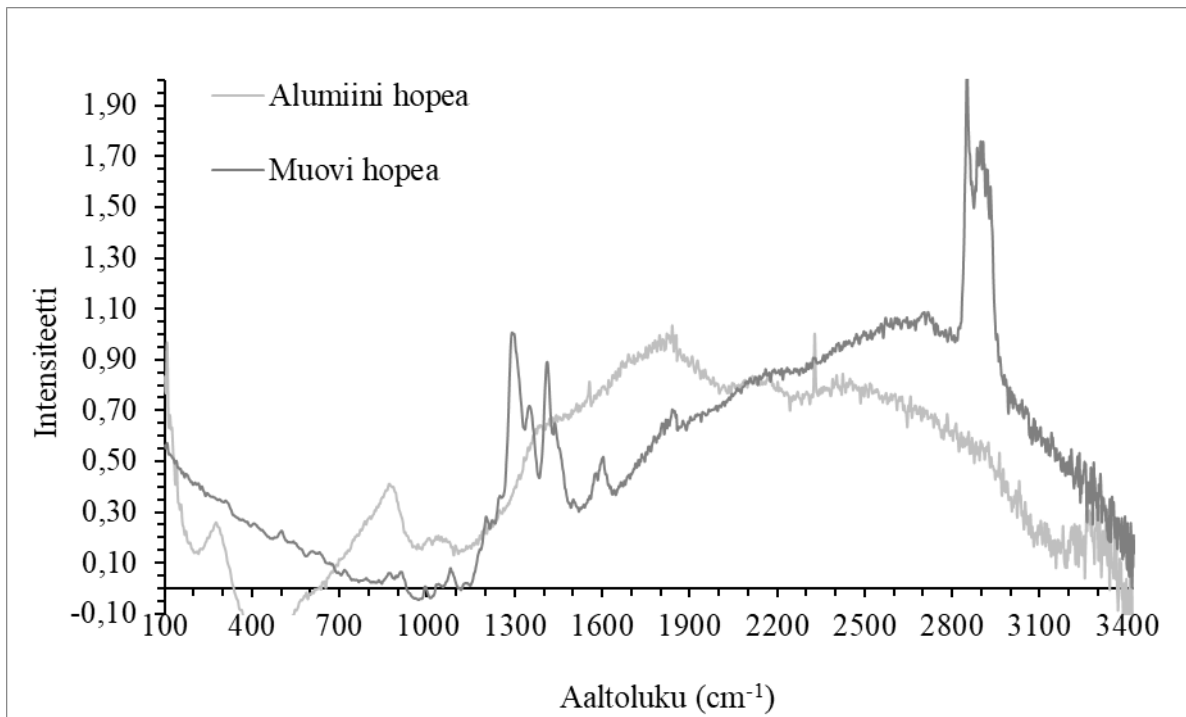


**Kuva 11.** Mustien mustenäytteiden spektrit alumiini- ja muovipohjalla esitettynä samassa kuvaajassa.

Kuvassa 11 on esitelty mustan *Sharpie*-permanenttikynän spektrit samassa kuvaajassa. Musta näyte fluoresoi enemmän kuin muut näytteet, sillä musta väri absorboi tavallisesti fotoneja voimakkaammin kuin kirkkaat värit ja aiheuttaa fluoresenssia (Moore and Scharff, 2009). Spektreistä voi kuitenkin havaita joitain selkeitä piikkejä.

Ainut piikki, joka näkyy selkeästi molemmissa spektreissä, on aaltoluvulla  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Tätä piikkiä ei näy muovin referenssinäytteessä ja sen voisi päätellä syntyvän mustasta musteesta. Spektreissä näkyy alumiinipohjalla olevassa näytteessä selkeä piikki aaltoluvulla  $620\text{ cm}^{-1}$ . Tämä sama piikki näkyy myös muovipohjalla olevassa näytteessä, mutta sama piikki näkyy myös muovin referenssinäytteessä. Voi olla, että muovipohjalla olevassa näytteessä musteen piikki jää muovipiikin alle.

Alumiinipohjalla olevan mustenäytteen spektrissä näkyy vielä kolmas selkeä piikki aaltoluvulla  $1380\text{ cm}^{-1}$ . Tätä piikkiä ei kuitenkaan ole lainkaan muovipohjalla olevassa näytteessä. On mahdollista, että analysoitavassa kohdassa on ollut jokin epäpuhtaus, joka on muodostanut piikin tai myös tässäkin tapauksessa on mahdollista, että piikki jää muovipiikkien alle piiloon.



**Kuva 12.** Hopeisten mustenäytteiden spektrit alumiini- ja muovipohjalla esitettynä samassa kuvaajassa.

Kuvassa 12 on esitelty hopeisen *Kuretake*-kalligrafiakynän musteen spektrit alumiini- ja muovipohjalla samassa kuvassa. Hopeinen mustenäyte ei myöskään synnyttänyt kovin selkeää spektriä. Tämä voi johtua metallisesta väristä ja musteen sisältämistä aineista. Kynän pitäisi kuitenkin sisältää tuoteselosteen mukaan pigmenttiä, joka pitäisi näkyä spektrissä. Spektreistä löytyy kaksi yhtäläistä piikkiä aaltoluvuilta  $870\text{ cm}^{-1}$  ja  $1560\text{ cm}^{-1}$ . Nämä kaksi piikkiä saattavat viitata kynän pigmenttiin.

## 5.2 POHDINTAA LABORATORIOKOKEISTA

Analysointi laitteella oli helppoa ja erittäin nopeaa, sillä yksittäisen näytteen analysointiin käytettävien laitteen asetusten määrittäminen ja itse analysointi kesti alusta loppuun vain noin 1 – 5 minuuttia. Juuri nopeus tekee Raman-spektroskopiasta hyvän analyysivälineen rikostekniseen tutkintaan.

Alumiinipohjalla tutkitut näytteet pysyivät vahingoittumattomina ja muuttumattomina, mutta paperi- ja muovinäytteisiin tuli reikiä. Vaikka tämä reikiintyminen tuhosi analysoituja näytteitä, olisi reikiintymistä mahdollista vähentää eri laserilla ja aallonpituudella sekä lyhentämällä valotusaikaa. Reikiintymisen aiheuttamaa vahinkoa voidaan myös verrata toisten rikosteknisessä tutkinnassa käytettävien analyysimenetelmien aiheuttamiin vahinkoihin todisteissa. Esikäsitteilyn tarve, kuten musteen liuottaminen tai pinnasta pois raapiminen saattaa tehdä esimerkiksi tekstistä lukukelvotonta ja siten pilata todisteen käyttökelvottomaksi. Tähän verrattuna pienet reiät eivät välttämättä haittaa.

Spektrien tulkinta oli suhteellisen vaikeaa, sillä musteiden sisältämien aineiden tietoja ei ole saatavilla ainakaan yksityishenkilöille. Ramanilla laajasti käytettyä spektrikirjastoa ei ollut myöskään analyyseissä käytössä. Spektrikirjasto olisi voinut helpottaa analyysia. Spektreistä voitiin kuitenkin vertailemalla löytää yhtäläisyyksiä ja näiden yhtäläisyyksien voidaan olettaa olevan musteiden aiheuttamia piikkejä spektreissä.

## 6 VERTAILUA MUIHIN ANALYYSIMENETELMIIN

Ramanilla tehtävä analyysi ei tuhoa näytettä, sillä näytteet harvoin tarvitsevat esikäsitteilyä, toisin kuin esimerkiksi massaspektrometrillä tehtävässä analyysissa. Raman-tekniikan nopea kehittyminen saattaa tarjota tulevaisuudessa mahdollisuuden jopa DNA-analyysiin (Herman,



2010). Myös kannettavan Raman-spektrometrin käyttö rikostutkinnassa kentällä helpottaa huomattavasti tutkijoita ja tekee rikostutkinnasta turvallisempaa, esimerkiksi räjähdysaineiden ja vahvojen huumausaineiden analysoinnin takia. (The Forensics Library)

Rikosteknisessä tutkinnassa käytetään yleisesti useita analyysilaitteita, kuten massaspektrometriä ja infrapunaspektrometriä.

## 6.1 IR-SPEKTROSKOPIA

Kuten Raman-spektroskopia, IR-spektroskopia perustuu fotonien ja molekyylien energiatiloihin ja niiden muutoksiin. IR-spektrometri mittaa lisäksi molekyylien energiatilat toisin kuin Raman (Stonecypher, 2010). Myös IR-spektroskopiassa, kuten Ramanissa on mahdollista käyttää mikroskooppia ja tutkia pieniä, jopa mikrometrin kokoisia alueita. Mikroskooppiset menetelmät eivät vahingoita tai tuhoa näytettä. (Chalmers et al., 2012) IR-spektrometrillä analysoitavalla näytteellä on kuitenkin jotain rajoitteita. Näytteen paksuus, laimentaminen ja kemiallinen epätasaisuus saattavat aiheuttaa ongelmia toisin kuin Ramanilla. Toisaalta taas IR-spektroskopiassa ei ole fluoresenssiongelmaa, kuten Ramanilla. (Exline, 2013)

IR-spektroskopiaa käytetään rikostutkinnassa hyvin samojen näytteiden analysointiin kuin Raman-spektrometriäkin. IR-spektrometrin käyttö erityisesti sormenjälkien analysointiin käytetään ja sen avulla voidaan löytää esimerkiksi sormenjäljessä olevia kuitu tai ruutijäämiä. (Crane et al., 2007)

Raman- ja IR-spektroskopialla on kummallakin omat edut ja haitat, jotka erottavat ne toisistaan. Nämä kaksi spektroskooppista menetelmää yhdistämällä, saadaan kuitenkin erittäin tehokas analyysimenetelmä aineiden karakterisointia ajatellen. (Exline, 2013)

## 6.2 MASSASPEKTROSKOPIA

Massaspektroskopia on yksi eniten käytetyistä analyysimenetelmistä rikosteknisessä tutkinnassa (The Forensics Library). Massaspektrometri tarjoaa näytteestä tietoa molekyylin rakenteesta ja painosta (Smith, 2010). Massaspektrometrillä analyysi tehdään ionisoimalla näyte. Ionisoidun näytteen ionit lajitellaan magneettien avulla, jonka jälkeen laite piirtää saamistaan tiedoista spektrin. (Clark, 2000)

Massaspektroskopian laajan käytön takia sen menetelmät ovat kehittyneet sekä tarkentuneet ja analyyseista on tullut hyvin luotettavia. Rikostutkinnassa massaspektrometriä käytetään erityisesti laittomien huumausaineiden analysoinnissa. Analyysi voidaan tehdä huumausainenäytteiden lisäksi myös esimerkiksi kudoksista tai ruumiineritteistä, joissa uskotaan olevan huumeita. (The Forensics Library)

Rikosteknisessä tutkinnassa massaspektrometrillä voidaan analysoida samoja näytteitä kuten Raman-spektrometrilläkin. Esimerkiksi ruuti- ja räjähdysainenäytteistä voidaan saada massaspektrometrin ja kaasukromatografian yhdistelmän avulla selville jopa aineen valmistaja näytteen sisältämien yhdisteiden avulla. (The Forensics Library)

## 7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Raman-tekniikan ja -spektroskopian käyttö rikosteknisessä tutkinnassa on laajaa ympäri maailman. Sen nopea kehittyminen viimevuosina, käytön yksinkertaisuus ja laajat sovellusmahdollisuudet ovat tehneet siitä suosittua monella tieteenalalla. Kehitys ei kuitenkaan ole pysähtynyt vaan jatkuu edelleen ja uusia tutkimuskohteita, kuten DNA:n analysointia pohditaan jo.

Ramanin yksi suurimmista haasteista on fluoresenssi erityisesti näkyvän valon alueella ja tummilla näytteillä. Fluoresenssia voidaan kuitenkin vähentää käyttämällä esimerkiksi SERS:iä. Toinen huomattava ongelma on näytteiden kuumeneminen ja palaminen. Ramanilla voidaan analysoida näytteitä myös lasin ja muovien läpi, mutta esimerkiksi suljetussa astiassa kuumuus saattaa nousta niin korkeaksi, että astia räjähtää. Raman-spektrometrillä voidaan analysoida mitä tahansa näytteitä, mutta vesi eivätkä metallit ja niiden seokset aiheuta juurikaan Raman-sirontaa.

Raman-spektroskopiaa käytetään juuri rikostutkinnassa sen analyysin nopeuden ja helppouden takia. Analyysin tekeminen kehittyneimmillä kannettavilla laitteilla on niin yksinkertaista, ettei käyttäjän tarvitse tietää laitteen toimintaperiaatteesta tai spektrin tulkinnasta mitään, vaan laite osaa itse arvioida analysoitavan näytteen sisältämät aineet vertailemalla saatuja tuloksia spektrikirjastosta löytyvään tietoon.

Helppoa Raman-spektrometrin käyttö on myös laboratoriossa, sillä suurin osa näytteistä vaatii vain erittäin vähän tai ei lainkaan esikäsittelyä. Analyysin tekeminen itsessään on myös hyvin nopeaa ja analyysi itsessään voidaan tehdä jopa sekunnissa, kuten laboratoriokokeissa huomattiin.

Esikäsittelyn tarpeettomuus on tärkeää myös todisteiden kannalta. Koska rikosteknisessä tutkinnassa todisteiden kokoaminen on tärkeää, on analysoitavien näytteiden oltava todistekelpoisia myös analyysin jälkeen. Raman-spektrometrillä tehtävä analyysi ei välttämättä vahingoita tai tuhoa näytettä. Spektroskooppiset menetelmät vaativat usein esikäsittelyä, kuten näytteen

raapimista pinnasta irti tai liuotusta. Esikäsitteily siis usein tuhoaa näytteen, eikä analyysiä voida suorittaa enää uudelleen.

Raman-spektrometri on erinomainen pienten näytemäärien analysointiin. Rikosteknisessä tutkimuksessa näytteiden määrät saattavat olla hyvin rajoitettuja ja tällaisessa tilanteessa Raman-spektrometrin eri variaatioiden avulla saadaan pienetkin näytteet analysoitua. Tarkan Raman-mikroskoopin avulla näytteestä voidaan analysoida jopa vain yhden neliömikrometrin kokoinen alue. Myös SERS:n avulla heikkoa Raman-sirontaa voidaan tehostaa ja havaita jopa yksittäinen molekyyli.

Kannettavan Raman-spektrometrin käyttäminen kentällä lisää analysoijan turvallisuutta, kun kyseessä on esimerkiksi aine, jota voidaan epäillä räjähteeksi. Analyysin tekijän ei tarvitse siirtää näytettä löytökohdastaan, vaan analyysi voidaan suorittaa paikan päällä esimerkiksi muovin tai lasin läpi. Tosin on muistettava, että infrapunavalon saattaa aiheuttaa vaaraa käynnistämällä joissain räjähdysaineissa reaktion.

Raman-spektroskopian avulla voidaan analysoida erittäin laajaa kirjoa näytteitä verinäytteistä kuituihin sekä räjähdysaineisiin ja sen käyttöominaisuuksien takia se on erinomainen analyysimenetelmä juuri rikosteknistä tutkintaa ajatellen.

## LÄHDELUETTELO

AZO Materials, luettu 03.04.2018, saatavilla: <https://www.azom.com>

Baia, M., Astilean, S., Iliescu, T., 2008, Raman and SERS Investigations of Pharmaceuticals

Bell, S.E.J., Beattie, J.R., McGarvey, J.J., Peters, K.L., Sirimuthu, N.M.S., Speers, S.J., 2004, Development of sampling methods for Raman analysis of solid dosage forms of therapeutic and illicit drugs, *Journal of Raman Spectroscopy*, no. 35, pp. 409-417

Boyd, S., Bertino, M.F., Seashols, S.J., 20.05.2011, Raman spectroscopy of blood samples for forensic applications, *Forensic Science International*, vol. 208, pp. 124–128

Bumbrah, G.S., Sharma, R.M., 2016. Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse, *Egyptian Journal of Forensic Science*, no. 6, pp. 209–215

Chalmers, J.M., Edwards, H.G.M., Hargreaves, M.D., 2012, Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science, John Wiley & Sons

Clark, J., 2000. *The Mass Spectrometer*, Luettu: 24.03.2018, Saatavilla: <https://www.chem-guide.co.uk/analysis/masspec/howitworks.html>

Cong, S., Yuan, Y., Chen, Z., Hou, J., Yang, M., Su, Y., Zhang, Y., Li, L., Li, Q., Geng, F., Zhao, Z., 17.07.2015, Noble metal-comparable SERS enhancement from semiconducting metal oxides by making oxygen vacancies, *Nature Communications*, vol. 6

Crane, N.J., Bartick, E.G., Schwartz Perlman, R., Huffman, S., 2007, Infrared Spectroscopic Imaging for Noninvasive Detection of Latent Fingerprints, *Journal of Forensic Science*, vol. 52, no. 1

De-Yin, W., Xiu-Min, L., Sai, D., Xin, X., Bin, R., Sheng-Hisen, L., Zhong-Qun, T., 2008, Chemical Enhancement Effects in SERS Spectra: A Quantum Chemical Study of Pyr-idine Interacting with Copper, Silver, Gold and Platinum Metals, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 112, no. 11

Exline, D., 2013. Comparison of Raman and FTIR Spectroscopy: Advantages and Limitations, Luettu: 27.03.2018, Saatavilla: <https://www.gatewayanalytical.com>

Geinman, I., Leona, M., Lombardi, J.R., 2009, Application of Raman Spectroscopy and Surface-Enhanced Raman Scattering to the Analysis of Synthetic Dyes Found in Ballpoint Pen Inks, *Journal of Forensic Science*, vol. 54, no. 4

Grasselli, J.G., Snavely, M.K., Bulkin, B.J., 1981, Chemical applications of Raman spectroscopy. John Wiley & Sons, Inc.

Grechukha, N.M., Gorshkova, K.O., Panov, M.S., Tumkin, I.I., Kirillova, E.O., Lukianov, V.V., Kirillova, N.P., Kochemirovsky, V.A., 2017, Analysis of the Aging Processes of Writing Ink: Raman Spectroscopy versus Gas Chromatography Aspects, *Applied Sciences*, no. 7

Herman, C., 2010. UAlbany Researcher Identifies Novel Method to Improve Crime Scene Investigations, Luettu: 16.03.2018, Saatavilla: <https://www.albany.edu>

HORIBA Scientific, HORIBA Scientific Instruments & Systems, Luettu: 26.01.2018, Saatavilla: <http://www.horiba.com>

Maaz, K., 18.03.2017, Raman Spectroscopy and Applications

McNay, G., Eustance, D., Smith, W.E., Faulds, K., Graham, D., 2011, Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) and Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering (SERRS): A Review of Applications. *Applied Spectroscopy*, vol. 65, no. 8

Miller, J.V., Bartick, E.G., 2001. Forensic Analysis of Single Fibers by Raman Spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, vol. 55, no. 12

Moore, D.S., Scharff, R.J., 21.11.2008, Portable Raman explosives detection, *Springer-Verlag*

Pelletier, M.J., 2003, Quantitative Analysis Using Raman Spectrometry, *Applied Spectroscopy*, vol. 57, no. 1

Pulkila, Jari, 2010, Raman-spektroskopiasta ja -mikroskopiasta, *Analyysi*, vol. 47, no.3

Reinikainen, T., 03/2015. Teknisen rikostutkinnan laatua kehitetään, Luettu: 21.01.2018, Saatavilla: <http://www.haaste.om.fi/fi/index/lehtiarkisto/haaste32015/teknisenrikostutkinnanlaatuakehitetaan.html>

Renishaw, Why we use Raman spectroscopy, Luettu: 16.03.2018, Saatavilla: <http://www.renishaw.com/en/renishaw-enhancing-efficiency-in-manufacturing-and-healthcare--1030>

Smith, D.L., 15.06.2010. Mass Spectrometry Applications in Forensic Science

Spicher, C., Yeatman, T., Alford, I., Waugh, L., 2016. The Evaluation of Portable Handheld Raman Systems for the Presumptive Identification of Narcotics: Thermo Scientific TruNarc® and Chemring Detection Systems PGR-1064®, *Marshall University*

Stonecypher, L., 29.09.2010, Infrared and Raman Spectroscopy - What's the Difference?, Luettu: 27.03.2018, Saatavilla: <https://www.brighthubengineering.com/>

The Forensics Library, Raman Spectroscopy, Luettu: 11.02.2018, Saatavilla: <http://aboutforensics.co.uk/>

Tuschel, D., 2016. Selecting an Excitation Wavelength for Raman Spectroscopy. Spectroscopyonline vol. 31, no. 3, pp. 14–23.

Vahimaa, P., Nuutinen, T., Matikainen, A., Daniel, S., Kwarkye, K., Amankwa, E., Andoh, S., Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS), Luettu: 21.01.2018, Saatavilla: <http://www.uef.fi/en/>

West, Y.D., 09.12.2016, Study of Sample Heating Effects Arising During Laser Raman Spectroscopy, Luettu: 27.01.2018, Saatavilla: <http://www.irdg.org>