

## ریزینی الکتروشیمیایی برای بررسی اثر انگشت

محمد امیر سعادت‌نی نسب - دانشجوی دکترای شیمی فیزیک دانشگاه تربیت مدرس

محمد محسن مومنی هامانه - دانشجوی دکترای شیمی فیزیک دانشگاه تبریز

تاریخ دریافت: ۸۷/۱۲/۲۷ تاریخ پذیرش: ۸۸/۳/۲۵

### چکیده:

در این مقاله روش‌های الکتروشیمیایی برای مشاهده اثر انگشت معرفی شده‌اند. این روش‌ها به دو دسته پایش جریان و پایش پتانسیل قابل دسته‌بندی هستند. مزیت ویژه روش‌های الکتروشیمیایی معرفی شده شامل SECM<sup>۱</sup> و SKP<sup>۲</sup>، رزولوشن بسیار بالا، توانایی در مشاهده اثر انگشت بر روی سطوح خاص که در روش‌های معمول مسأله‌ساز هستند، مشاهده اثر انگشت بعد از حذف فیزیکی ظاهر آن و مشاهده اثر انگشت پس از حرارت دیدن سطح و تبخیر گونه‌های آلی است.

### کلید واژه:

ریزینی الکتروشیمیایی، ریز الکتروود کلون، اثر انگشت پنهان، الکتروود شبه مرجع

نشانی: تهران - دانشگاه تربیت مدرس - دانشکده علوم پایه - گروه شیمی

1. Scanning Electrochemical Microscopy
2. Scanning Kelvin Probe

## مقدمه:

با وجود آن که افزون بر یک قرن از کاربرد شاهد انگشت نگاری برای بررسی جرایم می‌گذرد، هنوز شناسایی به این روش در رأس روش‌های تشخیص هویت قرار دارد. [۱] به طور کلی سه نوع شاهد انگشت نگاری وجود دارد که در صحنه ی جرم قابل مشاهده است: اثر انگشت آشکار<sup>۱</sup> (محسوس)، مانند اثر انگشتی که آغشته به جوهر شده و بر روی یک سطح قرار گرفته است؛ اثر انگشت فشاری<sup>۲</sup> (پلاستیک) همچون اثر روی سطح نرم و اثر انگشت پنهان<sup>۳</sup> که ناشی از انتقال تراوش‌های انگشت بر روی سطح است. وقتی انگشت با سطح تماس می‌یابد، از تخلخل‌های روی قسمت برآمده آن، باقیمانده‌ای از عرق بر روی سطح باقی می‌ماند که شامل ۹۹ درصد آب و بقیه نمک‌های معدنی مثل NaCl و ترکیبات آلی مثل چربی‌ها و سایر آمینواسیدها و پروتئین‌هاست. در گذشته پودر پاشی [۲]، اسپری کردن نین هیدرین [۳]، بخار ید [۴] و آغشته نمودن با نیترات نقره [۵] چهار شیوه رایج برای اثر انگشت پنهان بوده است. ترکیب ساختاری روش‌های نوری (انعکاس انتشاری، لومینسانس، جذب UV، طیف سنجی جرمی و انعکاس) روش‌های فیزیکی (پودرپاشی، واکنشگرهای ریز، پوشش فلزی در خلأ) روش‌های فیزیکی شیمیایی (توسعه دهنده ی فیزیکی<sup>۴</sup>، پوشش چند فلزی، ید، سیانوآکریلات) و روش‌های شیمیایی (نین هیدرین و گونه‌های مشابه آن، DFO و...) پردازش معقول و بسیار مؤثری از آثار باقیمانده انگشت به دست می‌دهد [۶]. برای مشاهده این اثرات بهبود یافته، بطور معمول منابع نوری آلترا تاتیو (مانند Crimescope® و Polilight®) یا روش‌های آشکارسازی لیزر بنیان استفاده می‌شود. اما این روش‌ها در همه شرایط عمل نمی‌کنند و انواع خاصی از اثرات پنهان انگشت بر روی سطوح با زمینه چند رنگ، سطوح آغشته به خون یا سایر مایعات بدنی و دیگر سطوح متخلخل و غیرجاذب

1. visible
2. impression
3. latent
4. Physical developer

مشکل ساز می شوند. چالش های عمده در آشکارسازی اثر انگشت با روش های لیزری از سطح تابش پایین و تداخل سیگنال زمینه حاصل می شود، نمونه آن فلورسانس زمینه در زمانی است که اثرات انگشت روی نوشته های بانکی تصویربرداری می شود. به علاوه مطالعه اثر پنهان انگشت بر اساس فلورسانس به ابزارآلات گران قیمت و الگوریتم های عددی سطح بالا برای تفسیر نیاز دارد.

برای یک شرایط مفروض، انتخاب بهترین تکنیک شناسایی یا توالی خاصی از تکنیک ها، به فاکتورهای متعددی وابسته خواهد بود که شامل ماهیت سطح (زبری، نرمی، متخلخل یا بدون تخلخل) حضور هرگونه آلودگی و فاکتورهای محیطی (مثل رطوبت یا عدم رطوبت سطح) است. در این مقاله کاربرد دو شیوه الکتروشیمیایی به نام ریزبینی روبشی الکتروشیمیایی<sup>۱</sup> و روبش ریزالکتروود کلون<sup>۲</sup> به عنوان شیوه های نسبتاً آسان، دقیق و ارزان برای بررسی اثر انگشت مطالعه می شود.

### ریزبینی روبشی الکتروشیمیایی

SECM برای اندازه گیری سینتیک فرایند در فصل مشترک مایع-جامد یا مایع-مایع، تصویربرداری با رزولوشن بالا از فعالیت شیمیایی و یا توپوگرافی فصل مشترک های متنوع در یک مقیاس موضعی و ساخت و تولید در مقیاس میکرو کاربرد دارد. اساس این روش اندازه گیری جریان در ریزالکتروود (الکتروودی با شعاع چند نانومتر تا ۲۵ میکرومتر) است که در فاصله ای نزدیک از یک سوبسترا در حال حرکت است. سوبسترا که می تواند انواع مختلف سطوح جامد (مثل شیشه، فلز، پلیمر و مواد بیولوژیک) یا مایع (مثل جیوه یا روغن امتزاج ناپذیر) باشد، جریان ثبت شده ریزالکتروود را تحت تأثیر قرار می دهد و این تأثیر و اغتشاش، اطلاعاتی در مورد ماهیت و خواص سطح به دست می دهد [۷].

حرکت ریزالکتروود معمولاً توسط عامل حرکت دهنده ای بر اساس عناصر پیزوالکتریک

1. Scanning Electrochemical Microscope
2. Scanning Kelvin Probe

انجام می‌شود، همانند آنچه در STM وجود دارد. شیوه‌های عمل SECM متفاوت است. در شیوه ی تولید ریزالکتروود-جمع آوری در سوپسترا<sup>۱</sup> (TG/SC)، ریزالکتروود، واکنشگری را تولید می‌کند که در الکتروود سوپسترا شناسایی می‌شود. برای مثال واکنش  $O + ne \rightarrow R$  در نوک رخ می‌دهد و واکنش عکس در سوپسترا انجام می‌شود. این شیوه معمولاً در واکنش‌های الکتروشیمیایی همگن به کار می‌رود. معمول ترین شیوه، روش بازخورد<sup>۲</sup> است که در آن فقط جریان نوک ثبت می‌شود. هرگاه نوک به مجاورت سوپسترا برسد حرکت انتشاری گونه‌های محلول به آن مسدود می‌شود (بازخورد منفی) و وقتی گونه الکتروفعال در دسترس است، بازتولید O روی سوپسترا انجام می‌شود (بازخورد مثبت). این شیوه برای بررسی سطوح عایق و رسانا مؤثر است و تصویر برداری از سطوح و واکنش‌های روی آن را ممکن می‌سازد [۸ و ۹].

در مقایسه با سایر تکنیک‌های میکروسکوپی روبشی ریزالکتروود، SECM ویژگی‌های خاص خود را دارد. تصویربرداری از فعالیت‌های شیمیایی روی سطح، اطلاعات شیمیایی را می‌دهد که مکمل اطلاعات به دست آمده از سایر تکنیک‌ها مثل AFM، SEM است که اساساً توپوگرافی و مورفولوژی نمونه را می‌دهد. به علاوه SECM می‌تواند نمونه‌ای با سطح نسبتاً زیاد مثلاً چند سانتیمتر مربع و تحت شرایط فیزیولوژیک را بررسی کند که این روش را از سایر روش‌های روبش ریزالکتروود متمایز می‌سازد [۱۰]. در کنار این ویژگی‌ها، SECM در مقابل تکنیک‌های میکروسکوپی مشهور که بر اساس آشکار سازی فلورسانس بنا نهاده شده و لذا در آنها لازم است مولکول‌های زیستی با رنگ‌های فلورسانس مناسب برچسب شوند، اندازه‌گیری SECM معمولاً می‌تواند بدون برچسب‌گذاری انجام شود. با این حال، مواد بیولوژیک که بر روی سطح باقی می‌مانند الکتروفعال نیستند و برای رفع این مشکل، تصویر پنهان با نقره رنگ آمیزی می‌شود چه مستقیماً با نمک نقره و چه توسط نانوذرات طلا که بر روی تصویر جذب شده‌اند.

1. Tip Generation–Substrate Collection
2. feedback

## رنگ آمیزی با نقره

فایده اصلی روش رنگ آمیزی با نقره این است که یک مرحله تقویت کنندگی فراهم می‌آورد و SECM نقره‌ی کلوئیدی را آشکار می‌کند. این روش اولین بار در سال ۱۹۷۹ توسط سویتزر<sup>۱</sup> و همکاران ابداع شد و به دو شکل قابل انجام است. رنگ‌های آمونیاکی نقره و رنگ‌های نیترات نقره. روش اول روند طولانی دارد و روش دوم در مدت کوتاه قابل انجام است، در مقابل روش اول حساس تر از روش دوم است. کاربرد کلوئید طلا در این فرایند توسط ساندرز<sup>۲</sup> معرفی شد. نانوذرات طلا که توسط یون‌های سیترات پایدار شده اند به باقیمانده‌های اثر انگشت می‌چسبند و یون  $Ag^+$  را به  $Ag$  کاهش می‌دهند. در نتیجه روش ترسیب نقره اثر انگشت را با بزرگ کردن اندازه و سیاه نمودن رنگ ذرات بهبود می‌بخشند. این روش ترسیب چند فلزی نامیده می‌شود. چسبندگی طلا به مواد اثر انگشت با برهمکنش بین ذرات کلوئیدی بار منفی و بار مثبت مواد اثر انگشت توجیه می‌شود.

## SECM برای تصویر برداری از اثر انگشت پنهان

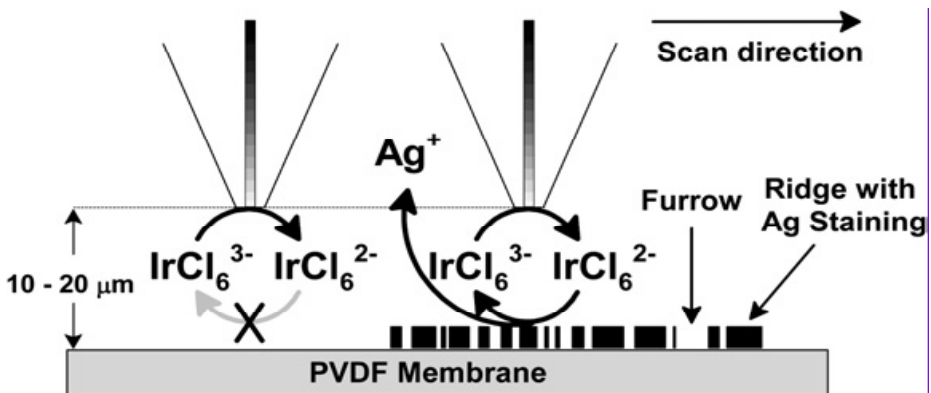
تصویر برداری از اثر انگشت بهبود یافته با پروتئین بر روی غشاء PVDF در این شیوه کار، پروتئین‌های رنگ آمیزی شده با نقره یا مس که بر روی یک غشاء PVDF قرار گرفته اند، با اکسید کردن این فلزات به روش باز خورد، شناسایی می‌شوند. اخیراً این روش در امور جنایی کاربرد بیشتری یافته است. در آن یک سیستم سه الکترودی به کار می‌رود که ریز الکتروود پلاتین به عنوان ریز الکتروود جریان سنج، الکتروود کمکی، سیم پلاتین و الکتروود شبه مرجع<sup>۳</sup>، سیم نقره است. در شیوه باز خورد SECM، سیگنال ریز الکتروود جریان فارادایی است که ناشی از اکسایش گونه  $[IrCl_6]^{3-}$  اضافه شده به محلول است. ریز الکتروود با پتانسیل ثابت ۰٫۸ ولت (نسبت به Ag QRE) پتانسیل کافی برای اکسیداسیون  $[IrCl_6]^{3-}$  را دارد.

1. Switzer
2. Saunders
3. Quasi Reference Electrode

جریان آنودی کاملاً تحت کنترل انتشار نیمه کروی  $[IrCl_6]^{3-}$  به سمت صفحه فعال UME<sup>1</sup> است و یک جریان حالت پایا تحت کنترل انتشار مشاهده می‌شود. وقتی ریزالکتروود به قسمت رنگ آمیزی شده با نقره می‌رسد، واکنش زیر رخ می‌دهد [۱۱]:

$$Ag(s) + [IrCl_6]^{2-} \rightarrow Ag^+ + [IrCl_6]^{3-}$$

این فرایند منجر به افزایش جریان ریزالکتروود می‌شود (بازخورد مثبت). در سوی دیگر، وقتی ریزالکتروود به قسمت خالی می‌رسد، جریان کم می‌شود. زیرا از انتشار  $[IrCl_6]^{3-}$  ممانعت می‌شود (بازخورد منفی). برای تصویر برداری از اثر انگشت رنگ آمیزی شده با نقره، از منحنی نزدیکی ریزالکتروود (که عبارت است از رسم  $i/i_1$  بر حسب



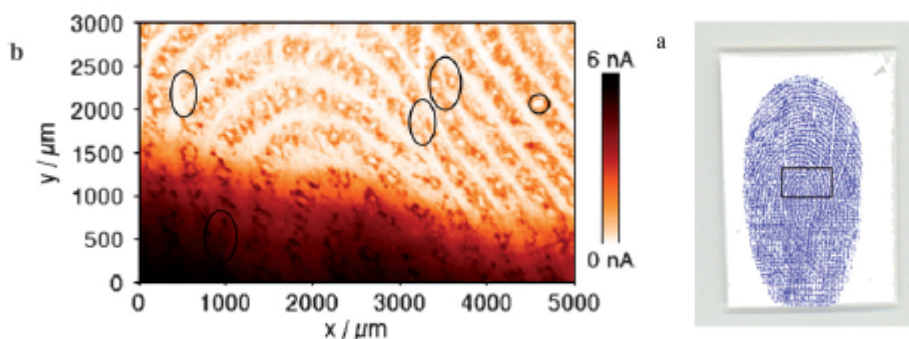
شکل ۱. شمایی از اصول SECM در تصویربرداری از اثر انگشت رنگ آمیزی شده با نقره

فاصله ریزالکتروود تا نمونه،  $I$  جریان متغیری است که دیده می‌شود و  $i_1$  جریان تبدالی است که عبارت است از جریان در حالت تعادل واکنش اکسایش و کاهش) استفاده می‌شود تا ریزالکتروود در فاصله مناسبی بالای نمونه قرار گیرد (شکل ۱). به لحاظ نظری رزولوشن فضایی SECM عمدتاً توسط شعاع ریزالکتروود کنترل می‌شود. به منظور تصویربرداری با رزولوشن بالا از یک سطح نسبتاً بزرگ (۳×۵ mm) که اثر انگشت روی آن ایجاد شده،

### 1. Ultra Micro Electrode

ریز الکتروود با شعاع ۲۵ می کرومتر انتخاب می شود. در شکل ۲a یک تصویر از اثر انگشت بهبود یافته با پروتئین و رنگ آمیزی شده با نقره مشاهده می شود که تصویر بردار ۶:۱۵ با سرعت ۱۰۰ μm/S به طول انجامیده است. برای کاهش زمان باید از سیستم الکتروود چندتابی استفاده کرد [۱۲].

یک ویژگی قابل توجه در این تکنیک، توانایی به دست آوردن تصاویر با رزولوشن بالا از شکل حفره هاست. کامپود<sup>۱</sup> و همکاران، اطلاعات قابل استفاده از اثر انگشت را به سه سطح کلی تقسیم می کنند [۱۳]: اول الگوی کلی است که از برآمدگی ها به دست می آید و انواع مختلف دارد. سطح دوم انحرافات عمده مسیر خطوط از الگوی کلی است (در شکل ۲ b بیضی ها نشان داده شده است). سطح سوم شکل و موقعیت نسبی تداخل ها در هر قسمت از برآمدگی است.



شکل ۲. (a) تصویر اثر انگشت جوهری بر روی PVDF روبش شده با لیزر (b) تصویر

### SECM از اثر انگشت بر روی PVDF

Measuring Condition: Pt UME of 25 μm diameter as the SECM probe, 2 mM  $K_3IrCl_6$  in 0.1 M  $KNO_3$ ,  $E_{probe} = 0.8$  V vs. Ag QRE, a probe-substrate separation of approximately 15 μm and a lateral scan rate of 100 μm s<sup>-1</sup>

#### 1. Champod

در مقایسه بین این سطوح، مطالعات اندکی به سطح سوم پرداخته اند، زیرا رزولوشن مشاهده شده به اندازه ای نبوده که این سطح را به خوبی نشان دهد. اما در SECM این سطح به خوبی دیده می شود و اگر نوک ریزالکتروود ریزتر هم باشد، کیفیت تصویر بالاتر می رود [۱۲].

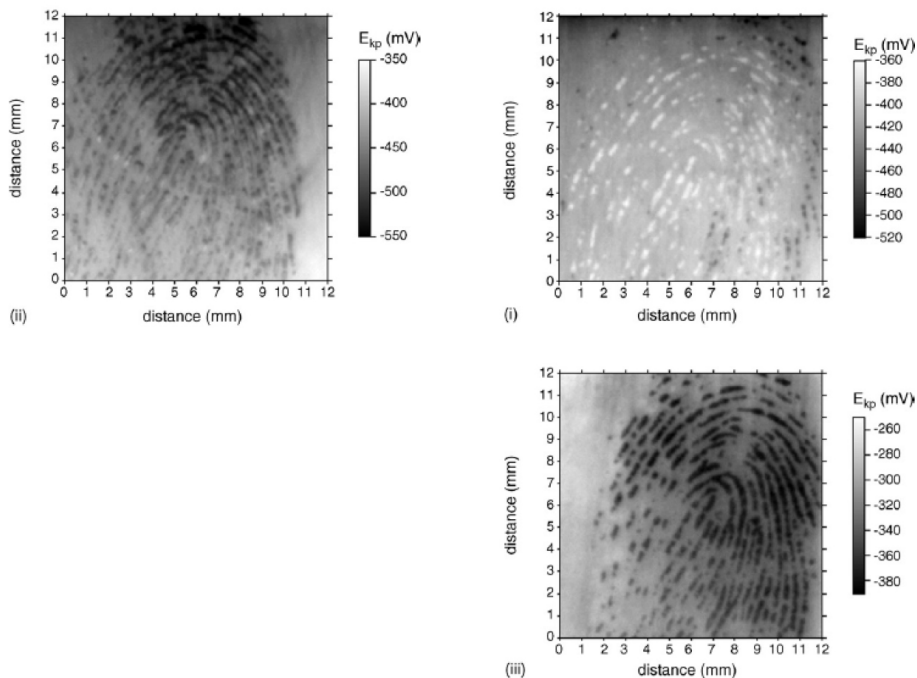
### روش ریزالکتروود روبشی کلوین (SKP<sup>۱</sup>)

به روش روبش ریزالکتروود کلوین، اثرات انگشت ناشی از عرق که بر روی سطوح فلزی صاف یا زیر باقی مانده، بطور مؤثری ردیابی می شود. این تکنیک قادر است حتی اثر انگشت پاک شده به طور فیزیکی (مثلاً با یک پارچه) را نیز شناسایی کند و شیوه ای غیر مخرب و بدون تماس برای بررسی مواد به دست می دهد. اساس روش، یک خازن مرتعش است و چیزی که در آن اندازه گیری می شود، اختلاف تابع کار<sup>۲</sup> است (تابع کار یک سطح عبارت است از انرژی لازم برای اینکه یک الکترون از داخل جسم بیرون کشیده شود و به فاصله دور از سطح انتقال یابد). این پارامتر به شرایط سطح بسیار حساس است و تحت تأثیر عواملی همچون لایه جذب شده، بازسازی سطح، باردار شدن آن، نقص در لایه اکسید سطح، آلودگی و... است. وقتی دو ماده رسانا با توابع کار متفاوت به هم نزدیک می شوند، الکترون ها با عبور از مدار خارجی، ماده با تابع کار کمتر را ترک کرده به سطح دیگر می روند. در نتیجه در بین این دو ماده، اختلاف پتانسیل به وجود می آید. در عمل، سیستم کاربردی شامل الکتروود مرجعی است که بر روی سطح نمونه حرکت می کند. این الکتروود سیم طلا است و با حرکت بر روی سطح، جریان متناوبی در مدار خارجی به وجود می آید. این جریان تقویت شده و به ولتاژ متناوب تبدیل می شود. [۱۴] خروجی سیستم توسط کامپیوتر پردازش می شود. تمام اندازه گیری ها در شرایط معمول محیطی (دما ۲۲°C و RH=۵۰٪) انجام می شود. نشان داده شده که اثر انگشت باقیمانده بر روی سطح، فلز را می خورد. در واقع گونه های مهاجمی همچون Cl<sup>-</sup> با سطح واکنش شیمیایی داده و فیلم رویین روی سطح را حذف می کنند. از این روست

1. Scanning Kelvin Probe
2. Work Function



که بعد از مالیدن پارچه نیز اثر انگشت باقی می ماند. هر چه زمان باقی ماندن اثر انگشت (قبل از مالیدن پارچه) بیشتر باشد، اثر انگشت واضحتر می شود. شکل ۳ اثر انگشت روبش شده در زمان های متفاوت را نشان می دهد.



شکل ۳. تصویر برداشته شده توسط SKP از اثر انگشت ایجاد شده بر روی آهن. اثرات انگشت بعد از زمان مشخصی توسط دستمال کاغذی پاک شده اند: (i) ۵ دقیقه (ii) یک ساعت (iii) ۴۸ ساعت

### نتیجه گیری

کاربرد روش های الکتروشیمیایی، به عنوان گزینه ای جدید در بررسی اثر انگشت که دارای قابلیت های منحصر بفرد است، در کشف جرایم و جنایات ارزش ویژه ای دارد. در این مقاله دو روش میکروسکوپ روبش الکتروشیمیایی (SECM) و ریزالکترو روبشی کلونین (SKP)

مورد بررسی قرار گرفته است. روش SKP این ویژگی را دارد که نیاز به بهبود بخشیدن به اثر ندارد. به طور خلاصه فناوری SKP در مقایسه با روش SECM، دارای مزیت‌های عدم نیاز به بهبود اثر انگشت و قابلیت‌های استثنایی در بررسی سطوح حتی پس از تغییر و تحول آنها است. همچنین از آنجا که گونه‌های معدنی، نقش اصلی را دارند، لذا می‌توان اثر انگشت را بر روی سطحی که حرارت دیده و گونه‌های آلی آن تبخیر شده اند نیز مشاهده کرد. این روش، پاسخ را بر اساس تغییر در خواص ذاتی سطح در نتیجه خوردگی اثر انگشت می‌دهد. در مقابل روش SECM به برنامه‌های کامپیوتری خاص نیاز ندارد و پاسخ را بر اساس اثر گونه‌های باقیمانده از انگشت به دست می‌دهد. این مشاهدات، پیشنهاد می‌کند که روش روبش ریزالکتروود کلومین برای کاربرد عملی مورد مطالعه و پژوهش بیشتر قرار گیرد [۱۵].

#### References:

- [1] H.C. Lee, R.E. Gaensslen, *Advances in Fingerprint Technology*, 2<sup>nd</sup> ed., CRC Press, New York, 2001.
- [2] L.K. Seah, U.S. Dinish, W.F. Phang, Z.X. Chao, V.M. Murukeshan, Fluorescence optimisation and lifetime studies of fingerprints treated with magnetic powders, *Forensic Science International* 152 (2005) 249
- [3] Gemma Payne, Brian Reedy, Chris Lennard, Bruce Comber, David Exline, Claude Roux, A further study to investigate the detection and enhancement of latent fingerprints using visible absorption and luminescence chemical imaging, *Forensic Science International*, 150 (2005) 33
- [4] O.P. Jasuja, Gagan Deep Singh, G.S. Sodhi, Development of latent fingerprints on compact disc and its effect on subsequent data recovery, *Forensic Science International* 156 (2006) 237
- [5] Saunders, George C., Fingerprint detection, United States Patent 5079029, 1992
- [6] Meiqin Zhang, Andy Becue, Michel Prudent, Christophe Champod and Hubert

- H. Girault, SECM imaging of MMD-enhanced latent fingerprints, *Chemical Communications*, (2007), 3948
- [7] A.J.Bard, F.R.F. Fan, and M.V.Mirkin, in *Physical Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1995, 209.
- [8] James F. Rusling, *Biomolecular films: design, function, and applications*, CRC Press, 2003, p. 253
- [9] A. J. Bard, M.V. Markin, in *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker Inc., 2001 p. 5
- [10] M. Zhang, B. Su, F. Cortes-Salazar, M. Hojeij and H. H. Girault, SECM photography, *Electrochem. Commun.*,10 (2008) 714
- [11] M. Q. Zhang, G. Wittstock, Y. H. Shao and H. H. Girault, Scanning Electrochemical Microscopy as a Readout Tool for Protein Electrophoresis , *Analytical Chemistry.*, 79 (2007) 4833
- [12] Meiqin Zhang, Hubert H. Girault, Fingerprint imaging by scanning electrochemical microscopy, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1778
- [13] C. Champod, C. Lennard, P. Margot and M. Stoilovic, *Fingerprints and other Ridge Skin Impressions*, CRC Press, Boca Raton, 2004.
- [14] Williams, G. McMurray, H.N., Latent Fingerprint Visualisation using a Scanning Kelvin probe, *Conference on Crime and Security*, 2006
- [15] Geraint Williams, Neil McMurray, Latent fingerprint visualisation using a scanning Kelvin probe, *Forensic Science International* 167 (2007) 102

Surf and download all data from SID.ir: [www.SID.ir](http://www.SID.ir)

Translate via STRS.ir: [www.STRS.ir](http://www.STRS.ir)

Follow our scientific posts via our Blog: [www.sid.ir/blog](http://www.sid.ir/blog)

Use our educational service (Courses, Workshops, Videos and etc.) via Workshop: [www.sid.ir/workshop](http://www.sid.ir/workshop)