Archive of SID

ریزبینی الکتروشیمیایی برای بررسی اثر انگشت

محمد امیر سعادتی 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 دسته بندی هستند. مزیت ویژه روشهای الکتروشیمیایی معرفی شده شامل SECM[1] و SKP[2]، رزولوشن بسیار بالا، توانایی در مشاهده اثر انگشت بر روی سطوح خاص که در روش‌های معمول مسأله ساز 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:

ریز بینی الکتروشیمیایی، ریز الکترود کلوین، اثر انگشت پنهان، الکترود شبه مرجع

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

1. Scanning Electrochemical Microscopy
2. Scanning Kelvin Probe

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه:

با وجود آن که افزون بر یک قرن از کاربرد شـاهد انگشـت نگاری برای بررسـی جرایم می‌گذرد، هنوز شناسـایی به این روش در رأس روش‌های تشـخیص هویت قرار دارد. [۱] به طور کلی سه نوع شاهد انگشت نگاری وجود دارد که در صحنه ی جرم قابل مشاهده است: اثر انگشـت آشـکار[1] (محسـوس)، مانند اثر انگشتی که آغشـته به جوهر شده و بر روی یک سـطح قرار گرفته اسـت؛ اثر انگشـت فشاری[2] (پلاسـتیک) همچون اثر روی سطح نرم و اثر انگشـت پنهان[3] که ناشـی از انتقال تراوش‌های انگشت بر روی سطح است. وقتی انگشت با سـطح تماس می‌یابد، از تخلخل‌های روی قسـمت 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 سـایر آمینواسـیدها و پروتئین هاست. درگذشته پودر پاشی [۲]، اسپری کردن نین هیدرین [۳]، بخار ید [۴] و آغشـته نمودن با نیترات نقره [۵] چهار شـیوه رایج برای اثر انگشت پنهان بوده است. ترکیب ساختاری روش‌های نوری (انعکاس انتشاری، لومینسانس، جذب UV، طیف سـنجی جرمی و انعکاس) روش‌های فیزیکی (پودرپاشـی، واکنشگرهای ریز، پوشش فلزی در خلأ) روش‌های فیزیکوشیمیایی (توسعه دهنده ی فیزیکی[4]، پوشش چند فلزی، ید، سـیانوآکریلات) و روش‌های شـیمیایی (نین هیدرین و گونه‌های مشابه آن، DFO و...) پردازش معقول و بسـیار مؤثری از آثار باقیمانده انگشـت به دسـت می‌دهد[۶]. برای مشـاهده این اثرات بهبود یافته، بطور معمول منابع نوری آلترناتیو (مانند Crimescope® و Polilight®) یا روش‌های آشکارسـازی لیزر بنیان اسـتفاده می‌شود. اما این روش‌ها در همه شـرایط عمل نمی‌کنند و انواع خاصی از اثرات پنهان انگشـت بر روی سـطوح 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

www.SID.ir

Archive of SID

مشـــکل ســـاز می‌شوند. چالش‌های عمده در آشکارســـازی اثر انگشت با روش‌های لیزری از سطح تابش پایین و تداخل سیگنال زمینه حاصل می‌شود، نمونه آن فلورسانس زمینه در زمانی اســـت که اثرات انگشت روی نوشـــته‌های بانکی تصویربرداری می‌شود. به علاوه مطالعه اثر پنهان انگشت براساس فلورسانس به ابزارآلات گران قیمت و الگوریتم‌های 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 ســـطح) اســـت. در این مقاله کاربرد دو شـــیوه الکتروشـــیمیایی به نام ریزبینی روبشی الکتروشیمیایی[1] و روبش ریزالکترود کلوین[2] به عنوان شـــیوه‌های نســـبتاً آســـان، دقیق و ارزان برای بررسی اثر انگشت مطالعه می‌شود.

ریزبینی روبشی الکتروشیمیایی

SECM بـــرای اندازه گیری ســـینتیک فرایند در فصل مشـــترک مایع-جامد یا مایع-مایع، تصویربرداری با رزولوشـــن بالا از فعالیت شـــیمیایی و یا توپوگرافی فصل مشترک‌های متنوع در یک مقیاس موضعی و ســـاخت و تولید در مقیاس میکرو کاربرد دارد. اســـاس این روش اندازه گیری جریان در ریزالکترود (الکترودی با شعاع چند نانومتر تا ۲۵ میکرومتر) است که در فاصله‌ای نزدیک از یک سوبسترا در حال حرکت است. سوبسترا که می‌تواند انواع مختلف ســـطوح جامد (مثل شیشـــه، فلز، پلیمر و مواد بیولوژیک) یا مایع (مثل جیوه یا روغن امتزاج ناپذیر) باشد، جریان ثبت شده ریزالکترود را تحت تأثیر قرار می‌دهد و این تأثیر و اغتشاش، اطلاعاتی در مورد ماهیت و خواص سطح به دست می‌دهد [۷].

حرکت ریزالکترود معمولاً توســـط عامل حرکت دهنده‌ای بر اســـاس عناصر پیزوالکتریک

1. Scanning Electrochemical Microscope
2. Scanning Kelvin Probe

www.SID.ir

Archive of SID

انجام می‌شـود، همانند آنچه در STM وجود دارد. شـیوه‌های عمل SECM متفاوت است. در شیوه ی تولید ریزالکترود–جمع آوری در سوبسترا[1] (TG/SC)، ریزالکترود، واکنشگری را تولید می‌کند که در الکترود سوبسترا شناسایی می‌شود. برای مثال واکنش $O + ne \rightarrow R$ در نوک رخ می‌دهد و واکنش عکس در سوبسترا انجام می‌شود. این شیوه معمولاً در واکنش‌های الکتروشیمیایی همگن به کار می‌رود. معمول ترین شیوه، روش بازخورد[2] است که در آن فقط جریان نوک ثبت می‌شـود. هرگاه نوک به مجاورت سوبسـترا برسد حرکت انتشاری گونه‌های محلول به آن مسـدود می‌شـود (بازخورد منفی) و و وقتی گونه الکتروفعال در دسترس است، بازتولید O روی سوبسـترا انجام می‌شـود (بازخورد مثبت). این شـیوه برای بررسی سطوح عایق و رسانا مؤثر است و تصویر برداری از سطوح و واکنش‌های روی آن را ممکن می‌سازد [۸ و ۹].

در مقایسـه با سایر تکنیک‌های میکروسکوپی روبشـی ریزالکترود، SECM ویژگی‌های خاص خود را دارد. تصویربرداری از فعالیت‌های شـیمیایی روی سـطح، اطلاعات شیمیایی را می‌دهد که مکمل اطلاعات به دسـت آمده از سـایر 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 ریزالکترود متمایز می‌سازد [۱۰]. در کنار این ویژگی ها، SECM در مقابل تکنیک‌های میکروسـکوپی مشـهور که بر اساس آشکار سازی فلورسانس بنا نهاده شـده و لذا در آنها لازم اسـت مولکول‌های زیسـتی با رنگ‌های فلورسانس مناسب برچسب شوند، اندازه گیری SECM معمولاً می‌تواند بدون برچسب گذاری انجام شود. با این حال، مواد بیولوژیک که بر روی سـطح باقی می‌مانند الکتروفعال نیسـتند و برای رفع این مشـکل، 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

www.SID.ir

Archive of SID

رنگ آمیزی با نقره

فایـده اصلـی روش رنـگ آمیزی با نقره این اسـت که یک مرحله تقویـت کنندگی فراهم مـی‌آورد و SECM نقـره ی کلوئیدی را آشـکار می‌کند. این روش اولین با در سـال ۱۹۷۹ توسـط سـویتزر[1] و همکاران ابداع شـد و به دو شکل قابل انجام اسـت. رنگ‌های آمونیاکی نقـره و رنگ‌هـای نیترات نقره. روش اول روند طولانی دارد و روش دوم در مدت کوتاه قابل انجام اسـت، در مقابل روش اول حسـاس تر از روش دوم اسـت. کاربرد کلوئید طلا در این فرایند توسـط سـاندرز[2] معرفی شد. نانوذرات طلاکه توسط یون‌های سیترات پایدار شده اند به باقیمانده‌های اثر انگشت می‌چسبند و یون Ag^+ را به Ag^0 کاهش می‌دهند. در نتیجه روش ترسـیب نقره اثر انگشـت 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 اکسـید کردن این فلزات به روش بازخورد، شناسـایی می‌شـوند. اخیراً این روش در امور جنایی کاربرد بیشتری یافته است. در آن یک سیستم سه الکترودی به کار می‌رود که ریزالکترود پلاتین به عنوان ریزالکترود جریان سنج، الکترود کمکی، سیم پلاتین و الکترود شبه مرجع[3]، سیم نقره است. در شیوه بازخورد SECM، سیگنال ریزالکترود جریان فارادایی است که ناشی از اکسایش گونه $[IrCl_6]^{3-}$ اضافه شده به محلول است. ریزالکترود با پتانسیل ثابت ۰٫۸ ولت (نسـبت به Ag QRE) پتانسـیل کافی برای اکسیداسیون $[IrCl_6]^{3-}$ را دارد.

1. Switzer
2. Saunders
3. Quasi Reference Electrode

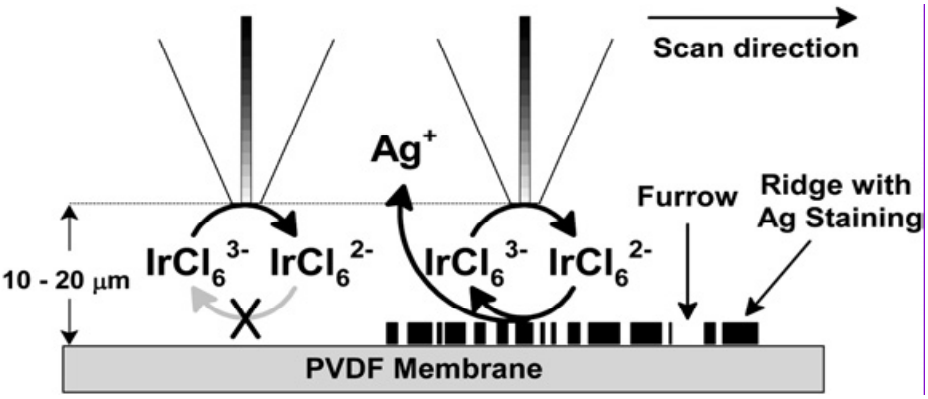
www.SID.ir

Archive of SID

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

$$Ag(s) + [IrCl6]^{2-} \rightarrow Ag^{+} + [IrCl6]^{3-}$$

این فرایند منجر به افزایش جریان ریزالکترود می‌شود (بازخورد مثبت). در سوی دیگر، وقتی ریزالکترود 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 ریزالکترود (که عبارت است از رسم i/i_{∞} بر حسب



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

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

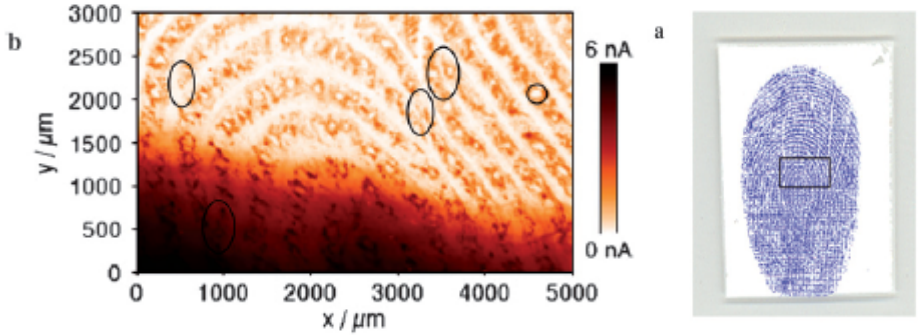
1. Ultra Micro Electrode

www.SID.ir

Archive of SID

ریزالکترود با شـعاع ۲۵ می‌کرومتر انتخاب می‌شـود. در شـکل ۲a یک تصویر از اثر انگشت بهبود یافته با پروتئین و رنگ آمیزی شـده با نقره مشـاهده می‌شـود که تصویربردار ۶:۱۵' با سرعت ۱۰۰μm/s به طول انجامیده است. برای کاهش زمان باید از سیستم الکترود چندتایی استفاده کرد [۱۲].

یک ویژگی قابل توجه در این تکنیک، توانایی به دسـت آوردن تصاویر با رزولوشـن بالا از شکل حفره هاست. کامپود[1] و همکاران، اطلاعات قابل استفاده از اثر انگشت را به سه سطح کلی تقسـیم می‌کنند[۱۳]: اول الگوی کلی اسـت که از برآمدگی‌ها به دسـت می‌آید و انواع مختلف دارد. سـطح دوم انحرافات عمده مسـیر خطوط از الگوی کلی اسـت (در شکل ۲ b بیضی‌ها نشـان داده شـده است). سـطح سوم شکل و موقعیت نسبی تخلخل‌ها 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^{-1}

1. Champod

www.SID.ir

Archive of SID

در مقایسه بین این سطوح، مطالعات اندکی به سطح سوم پرداخته اند، زیرا رزولوشن مشاهده شده به اندازه‌ای نبوده که این سطح را به خوبی نشان دهد. اما در SECM این سطح به خوبی دیده می‌شود و اگر نوک ریزالکترود ریزتر هم باشد، کیفیت تصویر بالاتر می‌رود [۱۲].

روش ریزالکترود روبشی کلوین (SKP[1])

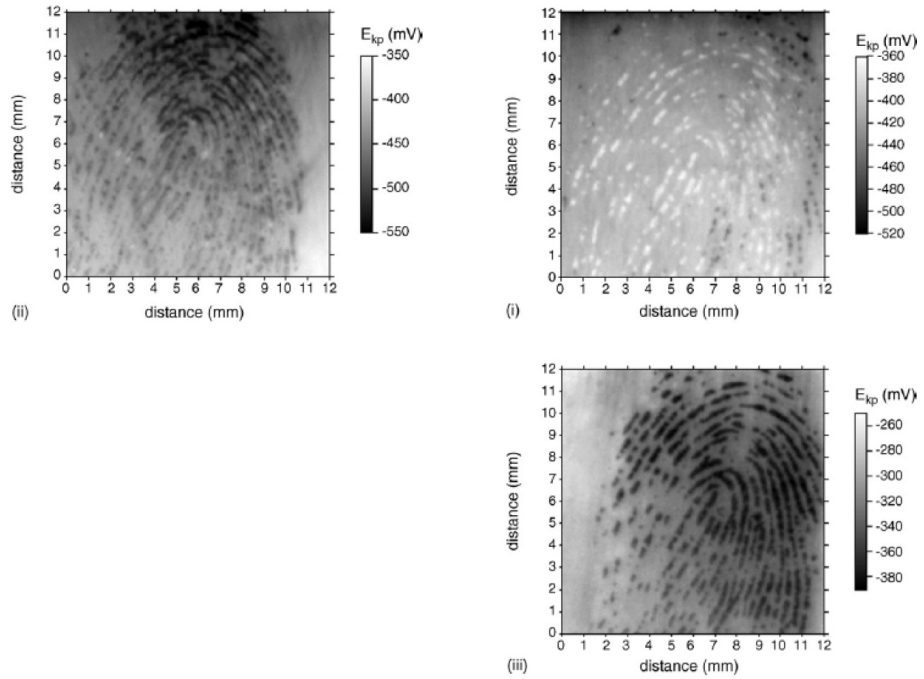
به روش روبش ریزالکترود کلوین، اثرات انگشت ناشی از عرق که بر روی سطوح فلزی صاف یا زبر باقی مانده، بطور مؤثری ردیابی می‌شود. این تکنیک قادر است حتی اثر انگشت پاک شده به طور فیزیکی (مثلاً با یک پارچه) را نیز شناسایی کند و شیوه‌ای غیرمخرب و بدون تماس برای بررسی مواد به دست می‌دهد. اساس روش، یک خازن مرتعش است و چیزی که در آن اندازه گیری می‌شود، اختلاف تابع کار[2] 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 می‌شوند، الکترون‌ها با عبور از مداری خارجی، ماده با تابع کار کمتر را ترک کرده به سطح دیگر می‌روند.در نتیجه در بین این دو ماده، اختلاف پتانسیل به وجود می‌آید. در عمل، سیستم کاربردی شامل الکترود مرجعی است که بر روی سطح نمونه حرکت می‌کند. این الکترود سیم طلا است و با حرکت بر روی سطح، جریان متناوبی در مدار خارجی به وجود می‌آید. این جریان تقویت شده و به ولتاژ متناوب تبدیل می‌شود. [۱۴] خروجی سیستم توسط کامپیوتر پردازش می‌شود. تمام اندازه گیری‌ها در شرایط معمول محیطی (دما ۲۲°C و RH=۵۰٪) انجام می‌شود. نشان داده شده که اثر انگشت باقیمانده بر روی سطح، فلز را می‌خورد. در واقع گونه‌های مهاجمی همچون Cl^- با سطح واکنش شیمیایی داده و فیلم رویین روی سطح را حذف می‌کنند. از این روست

1. Scanning Kelvin Probe
2. Work Function

www.SID.ir

Archive of SID

که بعد از مالیدن پارچه نیز اثر انگشت باقی می‌ماند. هر چه زمان باقی ماندن اثر انگشت (قبل از مالیدن پارچه) بیشتر باشد، اثر انگشت واضحتر می‌شود. شکل ۳ اثر انگشت روبش شده در زمان‌های متفاوت را نشان می‌دهد.



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 روش‌های الکتروشیمیایی، به عنوان گزینه‌ای جدید در بررسی اثر انگشت که دارای قابلیت‌های منحصر بفرد است، در کشف جرایم و جنایات ارزش ویژه‌ای دارد. در این مقاله دو روش میکروسکوپ روبش الکتروشیمیایی (SECM) و ریزالکترود روبشی کلوین (SKP)

www.SID.ir

Archive of SID

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 تبخیرشده اند نیز مشاهده کرد. این روش، پاسخ را بر اساس تغییر در خواص ذاتی سطح در نتیجه خورندگی 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 ریزالکترود کلوین برای کاربرد عملی مورد مطالعه و پژوهش بیشتر قرار گیرد [۱۵].

References:

[1] H.C. Lee, R.E. Gaensslen, Advances in Fingerprint Technology, 2'nd 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

www.SID.ir

Archive of SID

H. Girault, SECM imaging of MMD-enhanced latent fingermarks, Chemmical 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 fingermark visualisation using a scanning Kelvin probe, Forensic Science International 167 (2007) 102

www.SID.ir