

ZVIDITELŇOVÁNÍ DAKTYLOSKOPICKÝCH STOP NA NÁBOJNICÍCH POMOCÍ ELEKTROCHEMICKY PŘIPRAVENÝCH POLYMERNÍCH FILMŮ

SÁRA HERMOCHOVÁ^a, ŠÁRKA HAVLOVÁ^b, PETR HLAVÍN^c, PETR VRABLIC^c, JIŘÍ STRAUS^a,
MICHAL NOVOTNÝ^b a GABRIELA BRONCOVÁ^a

^a Ústav analytické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i., Na Slovance 1999/2, 182 00 Praha 8, ^c Kriminalistický ústav Praha, Police ČR, Bartolomějská 310/12, 110 00 Praha, Česká republika
Gabriela.Broncova@vscht.cz

Došlo 4.9.23, přijato 3.10.23.

Tento návrh jednoduché metody vizualizace daktyloskopických stop na základě elektrochemické depozice polyfenazinových barviv (polyneutrální červeně a polytoluidinové modři) z neutrálního prostředí, kdy je minimalizováno poškození genetické informace, by mohl usnadnit snímání otisků prstů z nábojnic ve forenzní praxi. Parametry elektrochemických metod cyklické voltametrie a chronoamperometrie (základní elektrolyt, aplikovaný potenciál, doba depozice nebo potenciálový rozsah a počet cyklů) byly postupně optimalizovány, dokud nebyl otisk dostatečně viditelný. Morfologie a struktura modifikovaných povrchů daktyloskopických stop a polyfenazinových filmů byly studovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Je předpokládán další rozvoj metody a především aplikace metody na vystřelené nábojnice.

Klíčová slova: mosazná nábojnice, elektrochemická depozice, latentní otisk prstu, polyfenazinový film

Úvod

Daktyloskopická stopa je vytvořena obrazcem papírných linií člověka, které jsou na vnitřních plochách prstů dlaní a chodidel. Z praktických důvodů je v tomto příspěvku uvažováno pouze o papírných obrazcích vytvořených vnitřním povrchem prstů a dlaní rukou člověka. Kresba papírných linií je u každého člověka jedinečná, čehož se využívá pro individuální identifikaci osob. Daktyloskopické stopy jsou nejčastěji vytvořeny dotykem prstů nebo dlaní na povrchu objektů. Daktyloskopické stopy lze nalézt ve viditelné, plastické nebo latentní podobě. Na místech trestných činů se nejčastěji vyskytují latentní daktyloskopické stopy, které jsou pouhým okem obtížně viditelné až neviditelné^{1,2}. Pro jejich vizualizaci je nutné zvolit vhodnou daktyloskopickou metodu. Na tvorbě latentních daktyloskopických stop se podílejí ekrinní potní žlázy a mazové potní žlázy. Mazové žlázy produkují převážně tukovitou látku, která na kůži člověka vytváří ochranný film. Potní žlázy vylučují pot, který ochlazuje povrch kůže a reguluje tak tělesnou teplotu. Mazový otisk prstu je z velké části tvořen volnými mastnými kyselinami a jejich estery. Podstatnou část mazového i ekrinního otisku prstu tvoří voda, která se při stárnutí otisků snadno odpařuje¹⁻⁴. V praxi se setkáváme především s otisky prstů složenými z obou těchto složek.

Volba nevhodnější metody zviditelnění otisku závisí především na chemickém složení konkrétního otisku prstu,

které je často ovlivněno mnoha faktory, např. stárnutím otisku či jeho znehodnocením. Dalšími důležitými faktory jsou povrch substrátu, na kterém se daktyloskopická stopa nachází a vlivy okolního prostředí^{2,5,6}.

Klasické vizualizační metody používané v daktyloskopii nemají velký úspěch v oblasti zviditelnění daktyloskopických stop na střelných palných zbraních a střelivu. Nejčastěji se v praxi k jejich vizualizaci používá proces kyanoakrylátového dýmání^{5,6}. Tento způsob je však pro zdraví uživatelů nepříznivý, proto se hledají další vhodné způsoby vizualizace daktyloskopických stop na těchto materiálech. V poslední době se nabízí použití vodivých polymerů, protože při depozici polymerního filmu lze regulovat jeho tvorbu a výslednou tloušťku za účelem dosažení optimálních výsledků a metoda je rovněž šetrná ke zdraví uživatele i k životnímu prostředí. Pomocí vodivých polymerů je možné efektivně zviditelnit i nekvalitní otisky a jejich zbytky na nábojnicích⁷. Poznatky o vizualizaci latentních otisků prstů na nábojnicích byly uveřejněny v přehledovém článku v tomto časopise⁸.

Vodivé polymery lze na kovový materiál nanášet buď potenciostaticky^{7,9} nebo pomocí cyklické voltametrie¹⁰. V našich experimentech byly použity polytoluidinová modř, zkráceně PTB a polyneutrální červeně, zkráceně PNR (cit.¹⁰). Jedná se o polyfenazinová barviva, která lze elektrochemicky nanášet na různé kovové substráty¹¹. Navíc PNR má katalytické účinky a její elektrochemické a optické vlastnosti mohou být následně měněny úpravou

hodnoty pH (cit.¹¹). Během aplikace se PTB a PNR ukládají na kovový substrát mezi papilární linie otisku prstu; tímto postupem vzniká tzv. negativní obraz^{2,6,9}.

Cílem práce bylo vizualizovat latentní otisk prstu na mosazných plíšcích a nevystřelených nábojnicích pomocí tenkých polyfenazinových filmů, a tento postup optimalizovat a charakterizovat pro budoucí aplikaci na vystřelené nábojnice ve forenzní praxi.

Experimentální část

Chemikálie

Všechny komerční chemikálie byly použity bez dalšího čištění. Toluidinová modř (TB), neutrální červená (NR), H₂SO₄, KH₂PO₄, Na₂HPO₄·12H₂O, KNO₃, aceton a ethanol byly získány od společnosti Lachema, resp. Lach-ner a Penta (ČR). Roztoky monomerů byly připraveny a) v 0,1 M KNO₃ pro 5 mM TB a b) ve fosfátovém pufru o pH 7 s 0,1 M KNO₃ pro 2 mM NR. Pro přípravu všech roztoků byla použita redestilovaná voda (VŠCHT, Praha).

Příprava povrchů před a po nanesení otisků prstu

Mosazné nábojnice ráže 9 mm Luger (standardní délka nábojnice bez střely a její průměr: 19,15 a 9,01 mm) a .45 AUTO (délka nábojnice bez střely a její průměr: 23,72 mm a 11,43 mm, obě od firmy Sellier & Bellot, a mosazné plíšky o rozměrech 15 × 25 × 0,5 mm (šířka × délka × tloušťka) byly nejprve chemicky vyčištěny namáčením v řadě roztoků: redestilovaná voda, aceton, teplá mýdlová voda a ethanol podle postupu Beresforda¹². Následně byl na suchý podklad nanesen mastný otisk prstu tak, že se a) ruce umyly teplou mýdlovou vodou, b) nechaly se volně oschnout, c) pravý palec se třel o hřbet nosu a čelo kvůli tvorbě a přenosu mastného filmu a d) mírným tlakem po dobu 1–2 s byl aplikován otisk prstu.

Aparatura

Elektrochemická depozice

Elektrochemická depozice byla provedena pomocí potenciostatu/galvanostatu PGSTAT-12 Autolab (Eco-Chemie, Nizozemsko). Elektroodový článek byl složen

z nasycené Ag/AgCl referenční elektrody (3 M KCl), Pt velkoplošné elektrody jako pomocné elektrody a mosazných nábojnic a plíšků jako pracovních elektrod, které byly přichyceny krokosvorkami.

Depozice polyfenazinových barviv byla provedena za podmínek uvedených v tab. I, které byly postupně optimalizovány pro mosazné nábojnice s čerstvě naneseným otiskem prstu. Po ukončení polymerizace byly substráty opláchnuty nejprve v základním elektrolytu bez monomeru a následně v redestilované vodě a ponechány při laboratorních podmínkách uschnout na vzduchu.

Optická charakterizace

Substráty/objekty byly následně fotograficky zdokumentovány mobilním telefonem Samsung S21 5G, stereoskopickým mikroskopem Nikon SMZ1500 s digitální zrcadlovkou Canon 1100D (Japonsko) a skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) Mira 3 LMH (Tescan, ČR).

Výsledky a diskuse

Podmínky elektrochemické depozice polyfenazinových filmů

Elektrochemickými metodami vhodnými pro depozici polyfenazinových barviv na kovové substráty jsou chronoamperometrie a cyklická voltametrie, které umožňují sledovat a řídit tvorbu vznikající polymerní vrstvy. Obr. 1 zachycuje procesy depozice PTB (a) a PNR (b) na mosazné nábojnice.

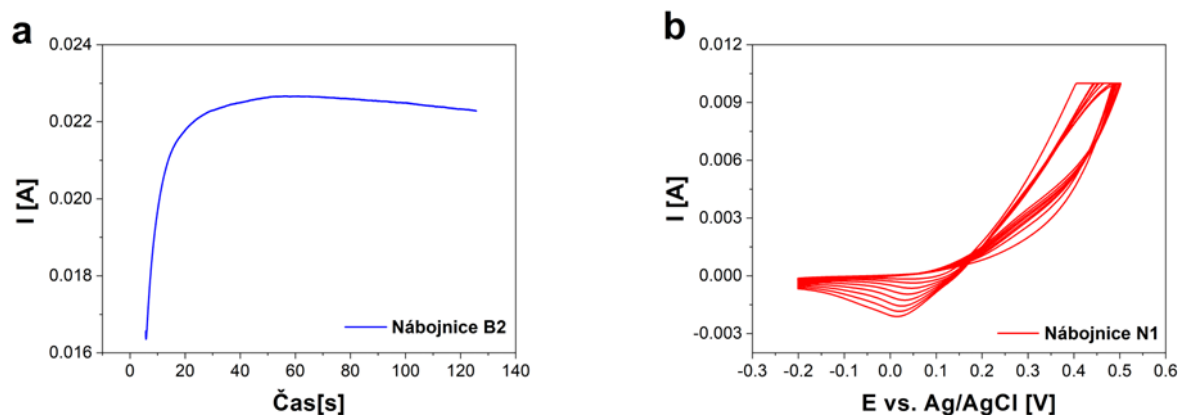
Při depozici PTB chronoamperometricky proud nejprve prudce vzrostl z 16 mA na cca 23 mA a poté se na této hodnotě měnil už jen nepatrně. Průběh těchto křivek je velmi podobný křivkám elektrolytického nanášení PEDOT na nábojnice prezentovaným v publikaci Costa a spol.⁷. Během elektrolytického procesu se mosaz částečně rozpustí a současně se na povrch mosazi nanese polymerní film. Rozpouštění mosazného povrchu však neprobíhá po celou dobu depozice, ale pouze na jejím začátku, což může způsobit silnější ukotvení/adhezi polymerního filmu na povrchu substrátu.

Během depozice PNR cyklickou voltametrií byl v prvním cyklu pozorován katodický pík kolem potenciálu 0,07 V (vs. Ag/AgCl). Tento pík se posunul na potenciál

Tabulka I

Podmínky depozice polyfenazinových filmů na mosazné nábojnice s nanesenými otisky prstů

Označení vzorku	Typ nábojnice	Polyfenazinový film	Technika depozice filmu	Parametry metody
B2	9 mm	PTB	chronoamperometrie	vložený potenciál 500 mV časový interval 10 ms doba depozice 120 s
N1	.45Auto	PNR	cyklická voltametrie	potenciálové rozmezí –200–500 mV rychlost polarizace 50 mV s ⁻¹ počet cyklů 8



Obr. 1. Záznam depozice polyfenazinových barviv na nábojnice s otiskem prstu. (a) Chronoamperogram PTB připravené z 0,1 M KNO_3 při potenciálu 0,50 V (vs. Ag/AgCl) po dobu 120 s, (b) cyklický voltamogram PNR připravené z fosfátového pufru s 0,1 M KNO_3 v rozsahu potenciálu $-0,20$ – $0,50$ V (vs. Ag/AgCl) při rychlosti polarizace 50 mV s^{-1} během 8 cyklů

0 V se zvyšujícím se počtem cyklů. Hodnota proudu se zjevně během polymerizace měnila, což indikovalo tvorbu polymerního filmu PNR na mosazném substrátu. Podobné průběhy byly pozorovány i při depozici PNR na různé mosazné substráty (plíšky, nábojnice s otiskem i bez otisku prstu). Z cyklického voltamogramu bylo také možné posoudit, že otisk prstu nanesený na daném substrátu depozici filmu nebránil. Naopak se dá konstatovat, že vrstva polymeru PNR vznikala rychleji než na substrátu bez otisku prstu vlivem většího nárůstu proudu katodického píku v cyklickém voltamogramu.

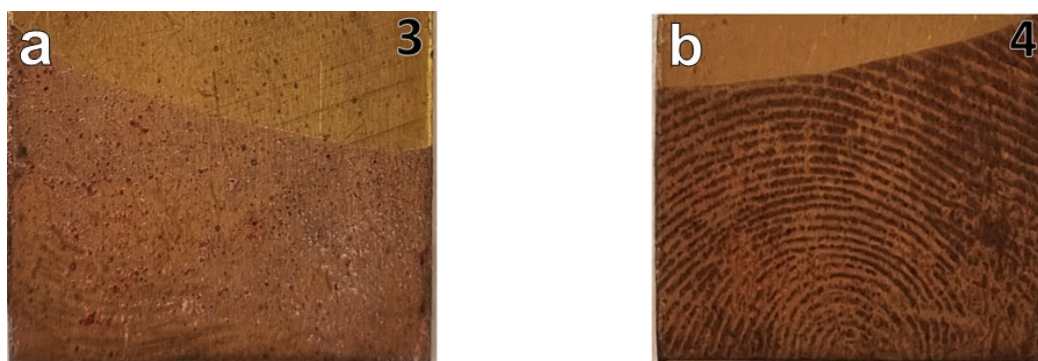
Optimální tloušťka polyfenazinových filmů pro vizualizaci detailů druhé úrovně (markantů)

Tloušťka nanesené polymerní vrstvy nesměla být větší než tloušťka maziva otisku prstu, aby se zabránilo převrstvení otisku prstu, jak pozorovali Costa a spol.⁷ při potenciostatické depozici PEDOT. Regulace tloušťky výsledného filmu může být dosažena buď aplikací konstant-

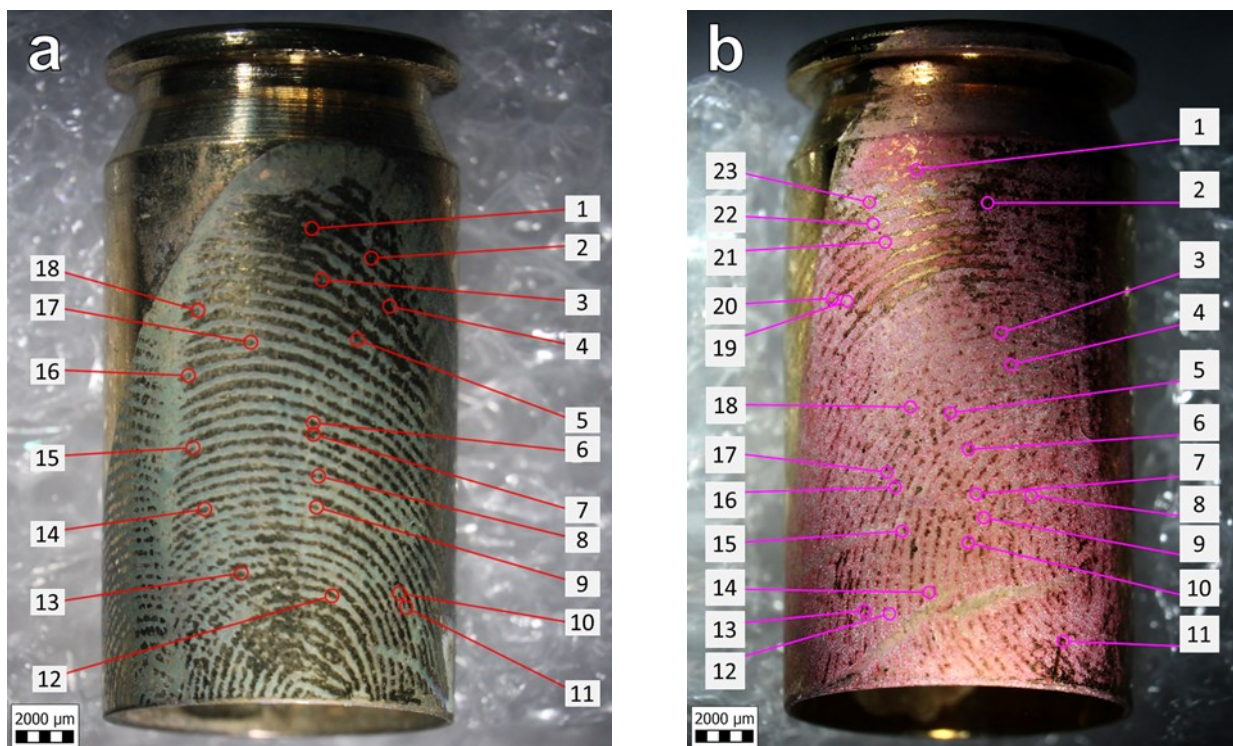
ního potenciálu anebo změnou potenciálu v určitém intervalu, a změnou doby depozice filmu.

Při optimalizaci metody bylo nutné upravit podmínky polymerizace, aby se rozpouštění mosazi snížilo na minimum, a to nastavením nižších hodnot potenciálu pro chronoamperometrii nebo volbou užšího potenciálového rozsahu pro cyklickou voltametrii. Výsledný polymerní film byl mnohem homogennější a jeho barva byla jasnější a sytější, jak je dokumentováno na obr. 2.

Na nábojnicích s vizualizovanými otisky prstů jsou nalezeny detaily druhé úrovně (markanty) a jsou označeny čísly (obr. 3) pro PTB 1–18 (a) a pro PNR 1–23 (b). Některé z nich lze pozorovat pouhým okem, např. rozdvojení, očka a zakončení. Podle počtu těchto nalezených charakteristických znaků odpovídajících detailům druhé úrovně lze identifikovat člověka/pachatele. Pro jednoznačnou tuzemskou identifikaci musí být nalezeno nejméně 10 shodných a shodně rozmístěných markantů. Vedle markantů lze otisky prstů zkoumat i na první a třetí úrovni detailu, které lze použít pouze k vyloučení osoby⁹.



Obr. 2. Mosazné substráty po nanesení PNR: a) suchý mosazný plíšek 3 bez otisku prstu s naneseným filmem PNR; b) vizualizovaný otisk prstu na mosazném plíšku 4 po nanesení PNR (plíšek s filmem byl mokrá, snímky pořízeny mobilním telefonem)



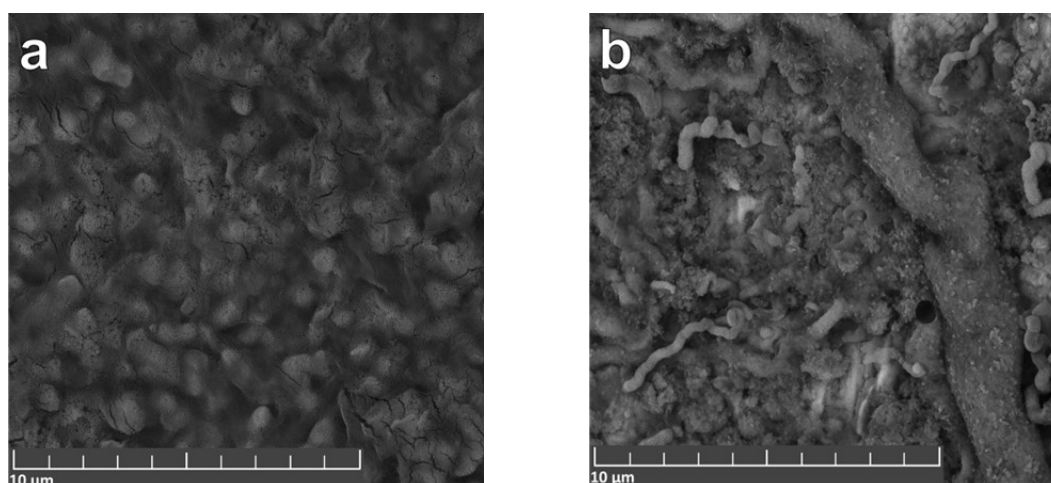
Obr. 3. Nevystřelené mosazné nábojnice po nanesení (a) PTB a (b) PNR s vizualizovaným mazovým otiskem prstu s přiřazenými detaily druhé úrovně – markanty (snímek pořízený stereomikroskopem)

Morfologie polyfenazinových filmů

Pomocí SEM byla zobrazena morfologie polymerní vrstvy, otisk prstu a jejich rozhraní. Z obr. 4 je patrné, že PTB tvoří spíše kratší oválné granulární struktury, zatímco PNR tvoří vlákna o průměru kolem jednotek mikrometrů.

Oba polymerní filmy pokrývají mosazný povrch bez jakýchkoliv defektů.

Modifikované mosazné substráty byly charakterizovány FTIR spektroskopií. Pomocí FTIR mikroskopu byly získány spektra jak otisků prstu, tak i deponovaných částí polyfenazinových filmů mezi papilárními liniemi otisků. Výsledky budou zpracovány v další studii.



Obr. 4. Snímky morfologie polyfenazinových filmů ze skenovacího elektronového mikroskopu pořízené v módu zpětně odražených elektronů (a) PTB a (b) PNR

Závěr

Polymerní filmy byly na mosazných nábojnicích a plíšcích s otisky prstů připraveny dvěma různými elektrochemickými metodami (chronoamperometrie a cyklická voltametrie) s relativně krátkou dobou depozice z 5 mM roztoku toluidinové modři, resp. z 2 mM roztoku neutrální červeně. Podmínky pro depozici vodivých polymerů PTB a PNR z neutrálního prostředí (0,1 M KNO₃ nebo fosfátový pufr s 0,1 M KNO₃, v tomto pořadí) byly optimalizovány tak, aby byla zachována genetická informace a zároveň byla zajištěna vysoce kvalitní vizualizace otisků prstů (s pozorovanými detaily papilárních linií) zanechaných na mosazných substrátech. Povrchová morfologie a kvalita polymerních filmů po elektrochemické depozici obou polyfenazinových barviv byla opticky charakterizována. Navržená metodika vizualizace latentních otisků prstů bude dále rozvíjena a aplikována i na vystřelené nábojnice, které jsou klíčovým předmětem pro kriminalistickou praxi.

Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva vnitra ČR z Programu Otevřené výzvy v bezpečnostním výzkumu 2023–2029 (OPSEC); projekt Pokročilé metody vizualizace daktyloskopických stop, VK01010022.

LITERATURA

1. Daluz H. M.: *Fundamentals of Fingerprint Analysis*. CRC Press, London 2015.
2. Slaninová T., Broncová G., Straus J., Shishkanova T. V.: *Chem. Listy* 113, 530 (2019).
3. Girod A., Ramotowski R., Weyermann C.: *Forensic Sci. Int.* 223, 10 (2012).
4. Bleay S. M., Croxton R. S., De Puit M.: *Fingerprint Development Techniques: Theory and Application*. John Wiley & Sons, Newark 2018.
5. Girelli C. M. A., Lobo B. J. M., Cunha A. G., Freitas J. C. C., Emmerich F. G.: *Forensic Sci. Int.* 250, 17 (2015).
6. Christofidis G., Morrissey J., Birkett J. W.: *J. Forensic Sci.* 63, 1616 (2018).
7. Costa C. V., Assis A. M. L., Freitas J. D., Tonholo J., Ribeiro A. S.: *Nano Select* 1, 405 (2020).
8. Broncová G., Slaninová T.: *Chem. Listy* 116, 599 (2022).
9. Brown R. M., Hillman A. R.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 8653 (2012).
10. Broncová G., Slaninová T., Dendisová M.: *Chem. Pap.* 75, 6673 (2021).
11. Pauliukaite R., Ghica M. E., Barsan M. M., Brett C. M. A.: *Anal. Lett.* 43, 1588 (2010).
12. Beresford A. L., Brown R. M., Hillman A. R., Bond J. W.: *J. Forensic Sci.* 57, 93 (2012).

S. Hermochová^a, Š. Havlová^b, P. Hlavín^c, P. Vrablic^c, J. Straus^a, M. Novotný^b, and G. Broncová^a
^a Department of Analytical Chemistry, University of Chemistry and Technology, Prague, Czech Republic, ^b Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic, ^c Criminalistics Institute Prague, Police of the Czech Republic): **Visualization of Dactyloscopic Traces on Cartridge Cases Using Electrochemically Prepared Polymer Films**

A simple fingerprint visualization method based on the electrochemical deposition of polytoluidine blue (PTB) and polyneutral red (PNR) from a neutral environment with the possibility of minimal damage to the genetic information could facilitate fingerprinting from cartridge cases in forensic practice. The parameters of both visualization methods (supporting electrolyte, applied potential, deposition time or potential range, and number of cycles) were optimized until the imprint was sufficiently visible. The morphology and structure of modified fingerprint surfaces and polyphenazine films were studied using scanning electron microscopy. It is assumed that the method will be applied in the future to fired cartridges, which are crucial in forensics.

Keywords: brass cartridge, latent fingerprint, electrochemical deposition, polymer film

Acknowledgements

This project Advanced techniques of visualization of dactyloscopic traces, VK01010022 was supported by the Ministry of the Interior of the Czech Republic from the Program Open Calls for Security Research 2023–2029 (OPSEC).



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.