

VIZUALIZACE DAKTYLOSKOPICKÝCH STOP POMOCÍ VODIVÝCH POLYMERŮ

TEREZA SLANINOVÁ^a, GABRIELA BRONCOVÁ^a, JIŘÍ STRAUS^b a TATIANA V. SHISHKANOVÁ^a

^a Ústav analytické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,

^b Katedra kriminalistiky a forenzních disciplín, Fakulta právních a správních studií, VŠFS Praha, Estonská 500, 101 00 Praha 10

Gabriela.Broncova@vscht.cz

Došlo 14.2.19, přijato 5.4.19.

Klíčová slova: otisk prstu, vodivý polymer, zviditelnění otisku prstu, kovový povrch, forenzní analýza

Obsah

1. Úvod
2. Daktyloskopie
3. Vznik daktyloskopických stop
4. Zkoumání daktyloskopických stop
5. Běžně používané metody snímání otisků prstů
6. Příprava a vlastnosti vodivých polymerů
 - 6.1. Příprava a vlastnosti vodivých polymerních vrstev pro zviditelnění otisků prstů
 - 6.2. Perspektivy vodivých polymerních vrstev při zviditelnění daktyloskopických stop
7. Závěr

1. Úvod

Daktyloskopie, jakožto vědní obor zkoumající otisky prstů, se řadí mezi nejstarší metody. S touto disciplínou je spojeno i jméno Jana Evangelisty Purkyně, který již v 19. století zkoumal povrch kůže a zvláštní kresby na člácích prstů. Jedná se o papilární linie, které se mu podařilo klasifikovat do devíti základních skupin. V té době však ještě netušil, že by bylo možné tyto identifikační znaky využít pro osvědčení zločinců páchajících trestnou činností^{1–3}.

Daktyloskopie je významná především z hlediska unikátnosti papilárních linií, které nás činí jedinečnými. Existuje až 64 miliard možných kombinací kreseb, což vede k minimální pravděpodobnosti shody dvou jedinců. Dokonce i jednovaječná dvojčata mají na konečcích prstů odlišné obrazce².

Pro identifikaci nejen pachatelů, ale i mrtvol, u nichž není známá totožnost, existuje celá řada možností při zajišťování daktyloskopických stop. V současné době jsou ke zviditelnění tzv. latentních neboli neviditelných stop využívány metody fyzikální, chemické i fyzikálně-chemické^{1,2}. Nejčastěji se pro vyvolávání otisků prstů používá nanášení speciálních prášků nebo reakce par kyanokrylátu s papilárními liniemi na různých podkladech^{2,4}. Tyto metody jsou jednoduché a rychlé, avšak mají i svou negativní stránku. Na otisky mohou působit různé vnější faktory, mezi které se řadí především okolní teplota, vlhkost, prašnost vzduchu nebo sluneční záření. V největší míře má na kvalitu otisků vliv nosič, na kterém je daná daktyloskopická stopa nanášena. Pokud je jeho povrch nesouvislý a poměrně lehce přijímá vodu, může dojít až k rozpuštění stopy, čímž se znehodnotí. S postupným stárnutím také dochází ke ztrátě informace².

Angličtí vědci testují novou metodu využívající specifických vlastností vodivých polymerů, která umožňuje uchovat otisky prstů po delší dobu za nepříznivých podmínek a zároveň umožní kriminalistům odhalit latentní otisky prstů také z kovových vystřelených nábojnic, což doposud nebylo možné⁴. Tato nová metoda spočívá v elektrodepozici polymeru na kovový substrát, na kterém se vyskytuje otisk prstu. Na rozdíl od běžně používaných metod, kdy se zviditelňují hřebeny papilárních linií a vzniká tak pozitivní obraz, po nanášení vrstvy vodivého polymeru dojde díky izolačním vlastnostem složek papilárních linií ke vzniku negativního obrazu^{4–6}.

Vodivé polymery mají výjimečné chemické a fyzikální vlastnosti, kterých je využíváno v mnoha aplikacích^{7,8}. Některé vodivé polymery mají elektrochromní vlastnosti, což jim umožňuje měnit barvy při oxidaci resp. redukcii za použití různých potenciálů⁵. Nejzajímavější elektrochromní polymer je polyanilin, protože se může vyskytovat ve třech různých redoxních stavech, které mají charakteristické zabarvení⁹. Díky těmto jedinečným elektrochromním vlastnostem je potom možné za použití vhodného potenciálu optimalizovat vizuální kontrast mezi otiskem prstu a polymerem^{4,5}. Nanášení vodivých polymerů by proto mohlo do budoucna konkurovat běžně používaným metodám. Cílem předkládané práce je popsat přípravu a využití vodivých polymerů ve forenzní analýze, především se zaměřením na daktyloskopii.

2. Daktyloskopie

Daktyloskopie patří mezi nejstarší a důležité obory v kriminalistice a slouží k identifikaci osob v důsledku zanechání daktyloskopické stopy^{1–3}. Tato technika pravděpodobně patří mezi nejrychlejší, nejlevnější a nejjedno-

dušší způsoby spolehlivé identifikace člověka¹⁰. Zabývá se zkoumáním zvláštních útvarů, které se vyskytují především na konečcích prstů rukou, ale i na dlaních a chodidlech. Tyto obrazce jsou součástí tzv. papilárních linií a jsou velmi důležité, protože v důsledku odlišného uspořádání nás činí jedinečnými^{1,2,6,10}. Papilární linie jsou funkční útvary blízce spjaté s hmatovými vlastnostmi končetin^{1,2}. Velký význam obrazců papilárních linií spočívá v tom, že jsou relativně neměnné, neodstranitelné a pro každého člověka individuální^{1,2}. Proto je rozpoznávání otisků prstů velmi účinná a nezvratná možnost prokazování přítomnosti pachatele na místě činu⁵.

3. Vznik daktyloskopických stop

Obecně by se dalo říct, že jakýkoliv kontakt prstu s daným povrchem zanechá daktyloskopickou stopu^{2,6,10}. Podstatné jsou také vlastnosti objektu, na který je otisk prstu nanesen. Hladký a pevný povrch poskytuje lepší daktyloskopickou stopu, na rozdíl od hrubých a nerovných povrchů².

Jednou z možností vzniku stop může být vtisknutí prstu na objekt, který se v důsledku působení síly deformuje. Může se jednat o různé měkké objekty (plastelína) nebo o takové materiály, které se mění v důsledku změny teploty při přitlačení prstu (čokoláda). Takto vytvořeným stopám se říká objemové nebo 3D stopy. Výsledkem je zrcadlový obraz povrchu papilárních linií¹⁻³.

Druhou v kriminalistice významnější možností vzniku daktyloskopických stop je přenos určité složky papilárních linií na nějaký objekt nebo obráceně^{1-3,6}. Tímto způsobem vznikají tzv. 2D nebo plošné stopy¹. Ty se dále dělí na odvrstvené a navrstvené. Odvrstvené daktyloskopické stopy vznikají, pokud dojde k přenosu látek z povrchu objektu na papilární linie. Zatímco v místech, kde byly obtisknuty papilární linie, se poruší povrch objektu, mezi papilárními liniemi zůstává povrch neporušen.

Navrstvené stopy vznikají přenosem nějaké složky papilárních linií na povrch^{1,2}. Pokud je daná látka barevná (krev, barva) a sama o sobě vytváří kontrast s povrchem,

vzniknou tzv. viditelné stopy. Nicméně častější a významné zdroje forenzního důkazu jsou latentní (skryté) stopy, které jsou tvořeny potem vylučovaným ekkrinními potními žlázami^{1,2,5,6}. Tyto žlázy se vyskytují podél papilárních linií na špičkách prstů⁵. Ekkrinní pot je tvořen z velké části vodou (až 99 %) a obsahuje vysoký podíl anorganických solí. V určitém množství se zde také vyskytují lipidy a aminokyseliny^{2,6}. Složky potu se podílejí na chemických reakcích s různými činidly, které jsou určeny ke zviditelnování otisků prstů^{1-3,6}.

4. Zkoumání daktyloskopických stop

Základem daktyloskopické identifikace je porovnávání daktyloskopických stop z místa činu se srovnávacím materiálem, který je získán od známé osoby^{1,3,10}. Zkoumají se tedy identifikační znaky vyskytující se na papilárních liniích¹. Při snímání otisků prstů od známé osoby se pro označení papilárních linií využívá černý inkoust. Novějším přístupem může být elektronické skenování obrazců na prstech a následné vytvoření digitálního obrazu¹⁰.

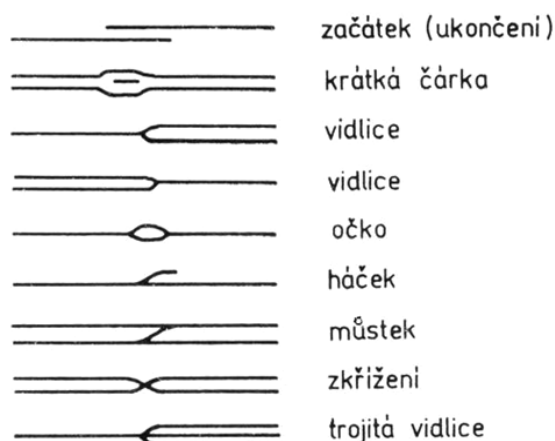
Obrazce a detaily papilárních linií je možné popsat na třech úrovních^{6,10}, které se vztahují k jejich toku, dráze a tvaru. Druhy úrovně závisí především na kvalitě a jasnosti otisku prstu¹⁰.

První úroveň papilárních linií popisuje obecné typy vzorů otisků prstů jako celku. Existují tři hlavní typy vzoru: smyčka, oblouk nebo spirála (viz obr. 1). Vzory této úrovně jsou sice užitečnou charakteristikou, nicméně nejsou dostačující pro správnou a jednoznačnou identifikaci. Je však možné je využít alespoň pro vyloučení^{6,10}.

Druhá úroveň papilárních linií otisků už je daleko významnější a popisuje cestu hřebenů papilárních linií. Při pečlivém prozkoumání otisku lze pozorovat, že obrazce nejsou spojitě. Mohou se náhle rozdělit, skončit, změnit délku nebo se může objevit pouze tečka¹⁰. Tyto detaily odpovídají charakteristickým markantům/znakům, které už jsou základem identifikace^{6,10}. Markanty jsou individuální identifikační znaky charakterizované jako nepravidelnosti v papilárních liniích. Příklady markantů jsou zobrazeny



Obr. 1. Tři hlavní vzory první úrovně papilárních linií otisků: (a) spirála, (b) smyčka, (c) oblouk (upraveno podle cit. ¹⁰)



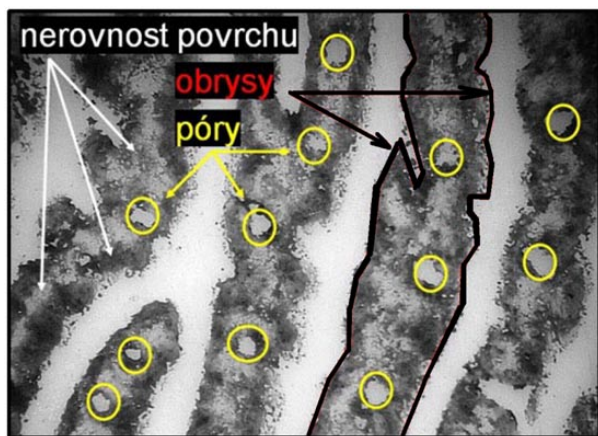
Obr. 2. Příklady daktyloskopických markantů (převzato se svolením z cit.³)



Obr. 3. Vyznačené markanty na otisku prstu (převzato se svolením z cit.³)

na obr. 2 a 3. Pro uznání dané daktyloskopické stopy jako důkazu vedoucího k identifikaci je nutné, aby obsahovala alespoň 10 markantů^{1,3}.

Detaily třetí úrovně papilárních linií otisků zahrnují menší útvary, zejména tvar hřebenů a póry⁶ (viz obr. 4). Póry jsou umístěny uvnitř hřebenů papilárních linií. Možnost využití pórů pro identifikaci byla podrobně zkoumána, ale bylo zjištěno, že velikost a tvar se mezi jednotlivci příliš neliší, a navíc se póry neustále rozšiřují a zužují¹⁰. Mohou být alespoň užitečné v případech, kdy jsou dostupné pouze částečné otisky prstů⁶.



Obr. 4. Detaily třetí úrovně papilárních linií otisků: póry a různé tvary hřebenů papilárních linií

5. Běžně používané metody snímání otisků prstů

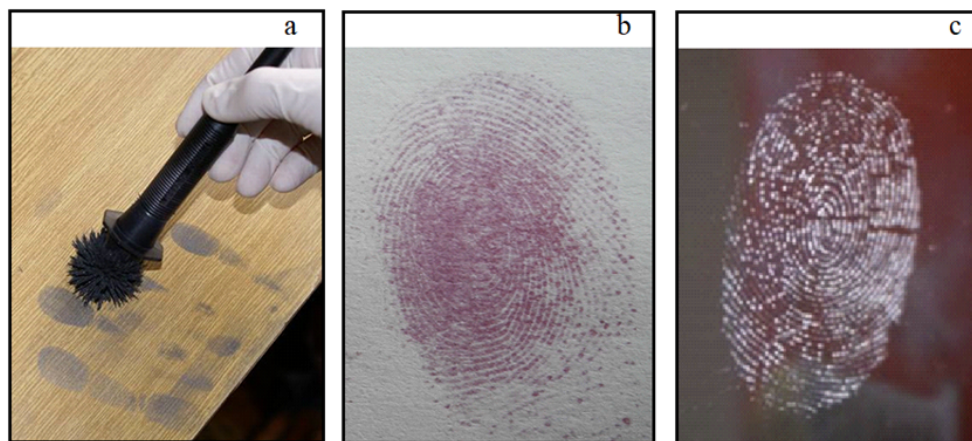
V kriminalistice jsou důležité především latentní daktyloskopické stopy, pro které existuje několik metod zvidi-

telnění. Dělí se na fyzikální, chemické a fyzikálně-chemické metody^{1,6}. Nicméně společným rysem všech výše uvedených metod je reakce použitého činidla s otiskem prstu, čímž se zviditelní papilární linie⁴, jak je patrné z obr. 5. Čtvrtou možností jsou speciální metody, jako jsou např. radioizotopové metody, které se ale využívají pouze ve zvláštních případech¹.

Podstatou fyzikálních metod je odlišná přilnavost speciálních prášků k různým lepivým mazovým složkám, které jsou součástí potu^{1–6,11}. Pomocí štětečku se lehce v jednom směru aplikuje jemně rozemletý prášek, jehož přebytečné zbytky se následně odstraní, například odfouknutím. Musí se také dbát na to, aby nedošlo k rozmazání otisku. Výsledkem je, že se po adhezii prášku jasně zviditelní obrazce na papilárních liniích^{2,11}. Takto zviditelněný otisk prstu se poté vyfotografuje a přenesení na speciální daktyloskopickou fólii².

Práškování patří mezi nejběžněji využívané metody už od počátku snímání otisků prstů^{4,11}. Tato metoda je výhodná, pokud se daktyloskopická stopa vyskytuje na hladkých površích, jako je třeba sklo¹. Práškování nevyžaduje žádné speciální vybavení a může být prováděno jak na místě činu, tak v laboratoři. I přesto má však svou slabší stránku, protože kontakt štětečku s otiskem má destruktivní účinky¹¹. Proto je při snímání vyžadována vysoká opatrnost. Existují také metody, kdy je možné nanést prášek bez použití štětečku. Místo něj se využije elektrostatická depozice, rozprašovač nebo aerosolový sprej^{2,11}.

Účinnost, se kterou prášek přilne k papilárním liniím, závisí na tvaru a velikosti jeho částic. Malé a jemné částičky přilnou mnohem lépe než velké a hrubé. Důležité je také zajistit, aby složky daného prášku chemicky neovlivňovaly povrch, na kterém je nanesen otisk prstu¹¹. Výběr vhodného prášku závisí i na barvě povrchu, protože je důležité dosáhnout maximálního kontrastu pro lepší vizualizaci otisků prstů. Z tohoto důvodu jsou daktyloskopické prášky dostupné v různých kompozicích a barvách^{2,4,11}.



Obr. 5. Běžně používané metody zviditelnění otisku prstu: a) fyzikální (magnetický štětec a železné piliny), b) chemická (ninhydrin) a c) fyzikálně-chemická metoda (kyanoakrylát)

Šedé prášky složené z hliníku se používají na tmavé povrchy, zatímco černé uhelné prášky se aplikují na světlé nebo bílé povrchy¹¹. Pro kriminalistické účely se používají různé druhy prášků jako např. argentorát (mletý hliníkový prášek), grafit (jemně mletá tuha), karborafin (jemně mleté živočišné uhlí) nebo tkanol, který se využívá ke zviditelnění stop na oblečení. Jedná se o tmavou směs škrobu s příměsí krystalického jodu^{1–3}.

Na fyzikálním principu fungují také feromagnetické prášky z železných pilin, které mají dobré výsledky především při zviditelnění daktyloskopických stop nanesených na papíře¹. Magnetické štětečky a prášky mohou být také využity k tomu, aby se předešlo rozmazání (obr. 5a). Tyto prášky se vyrábějí začleňováním hrubých částic železa do konvenčních prášků. Po aplikaci prášku se na otisk prstu nanese pouze jemná vrstva¹¹. Do této skupiny se také řadí „tekuté prášky“^{2,4,11}, jejichž základem je suspenze nerozpustných solí na bázi molybdenu^{2,11} v roztoku detergentu¹¹, které dobře fungují na mokřích neporézních površích^{2,4}, nicméně pro dosažení správného kontrastu jsou omezeny na kovové povrchy⁴.

Novějším přístupem jsou světélkující prášky obsahující přírodní nebo syntetické organické deriváty, které mají schopnost fluoreskovat nebo fosforeskovat po vystavení UV záření nebo laserovému paprsku^{1,2,11}. Mezi typická organická fluorescenční barviva se řadí např. fluorescein, rhodamin B nebo eosin-blue, které zviditelňují otisky prstů pod UV zářením. Jsou užitečné při zviditelnění latentních otisků na vícebarevných površích, u kterých by nevznikl dostatečný kontrast po použití konvenčních daktyloskopických prášků. Nevýhodou je, že mohou být jen zřídka využity v terénu.

Obecným problémem při použití různých druhů prášků může být obava z jejich zdravotního rizika pro forenzní odborníky, kteří se zabývají snímáním otisků prstů. Toxické účinky těžkých kovů proto vedly k postupnému vyřazo-

vání několika práškových přípravků především na bázi olova a rtuti¹¹.

Chemické metody využívají toho, že některé složky potu chemicky reagují s různými chemickými látkami za vzniku barevného produktu. Jsou vhodné především pro stopy na papíru^{1,2}. Jednou z používaných chemických látek je ninhydrin (obr. 5b), který reaguje s aminokyselinami obsaženými v potu^{1,2,6}. Nejčastěji bývá aplikován ve spreji². Problém je, že aminokyseliny se v potu u některých lidí nemusí vůbec vyskytovat, potom nemůže dojít ke správnému zviditelnění otisku prstu¹. Další možností je dusičnan stříbrný reagující s chloridem sodným, který se v potu vyskytuje ve velkém množství. Produktem reakce je bílý chlorid stříbrný, který se poté rozloží na elementární stříbro černé barvy^{1,2}.

Při použití fyzikálně-chemických metod ulpívají použité chemické látky v místech, kde je nanesen otisk prstu. Jednou z možností je aplikace jodu, který jako pevná látka má schopnost sublimovat do plynného stavu^{1,2}. Principem této metody je působení páry uvolňující se z krystalického jodu v uzavřeném boxu s nosičem, který obsahuje předpokládaný latentní otisk. Jodové páry se následně adsorbují na potně-tukových složkách otisků. Výsledkem je hnedé zviditelnění otisků³. Tato metoda je velmi efektivní, protože se dá použít už na místě činu především na papírové nosiče². Další významnou chemickou látkou je kyanoakrylát (obr. 5c), který bývá součástí vteřinových lepidel. Vzorek je umístěn do uzavřené komory, kde kyanoakrylátové páry reagují s potně-tukovými složkami otisku prstu za vzniku bílého polymeru^{1,3,4}, který je poměrně stálý². Pro lepší zviditelnění je možné následně aplikovat chemická barviva⁴, např. fluorescenční⁶. Tato barviva pouze zvýrazní již zviditelněné kresby papilárních linií, tudíž musí mít opět vazbu k potně-tukovým složkám otisků³. Tato metoda se používá především pro zviditelnění daktyloskopických stop na nevodivých substrátech, např. plastových materiálech^{1,2,4}.

6. Příprava a vlastnosti vodivých polymerů

Vodivé polymery (VP) patří do skupiny organických polymerů, nicméně na rozdíl od běžných polymerů mají odlišnou strukturu pravidelně se střídajících jednoduchých a dvojných vazeb, díky čemuž se řadí mezi konjugované polymery. Jejich charakteristickou vlastností je elektrická vodivost, která je výrazně ovlivňována *p*-dopováním (oxidací) a *n*-dopováním (redukcí). VP umožňují přenos elektronů nebo iontů a tvoří citlivé a selektivní vrstvy především v senzorech⁸. Metody přípravy VP jsou založeny na chemické⁹ anebo elektrochemické oxidaci monomerů na nevodivém nebo vodivém podkladu. Na rozdíl od chemické přípravy, elektrochemická polymerizace umožňuje kontrolovat tvorbu a tloušťku výsledného polymeru, zároveň elektrochemicky připravené vrstvy vykazují dobrou přilnavost k různým substrátům¹². Pokud se molekula oxiduje na svůj kation radikál na povrchu elektrody, dochází k rychlému přenosu elektronů. Díky tomu se po vložení napětí vytvoří na povrchu elektrody molekuly v oxidovaném stavu ve formě kation radikálů. Tyto monomerní kation radikály se mohou dále spojovat za postupné tvorby polymerního filmu. Proces opakované dimerizace kation radikálů lze označit jako elektropolymerizaci¹³.

Pro zvýšení selektivity VP se používá technika molekulárního otištění (molecular imprinting polymer, MIP), kdy látka přítomná v polymerační směsi otiskne přesně svůj obrys (otisk) do vrstvy vodivého polymeru během procesu polymerizace¹⁴. V tomto smyslu můžeme vidět analogii se vznikem otisků prstů na různých površích.

Mezi polymery vhodné pro vizualizace daktyloskopických stop patří polypyrrol (PPyr), polyanilin (PANI) a polyethylenedioxythiofen (PEDOT), jejichž struktury jsou uvedeny na obr. 6.

Kovové předměty jsou z forenzního hlediska významné, protože se běžně používají při páchání trestné činnosti

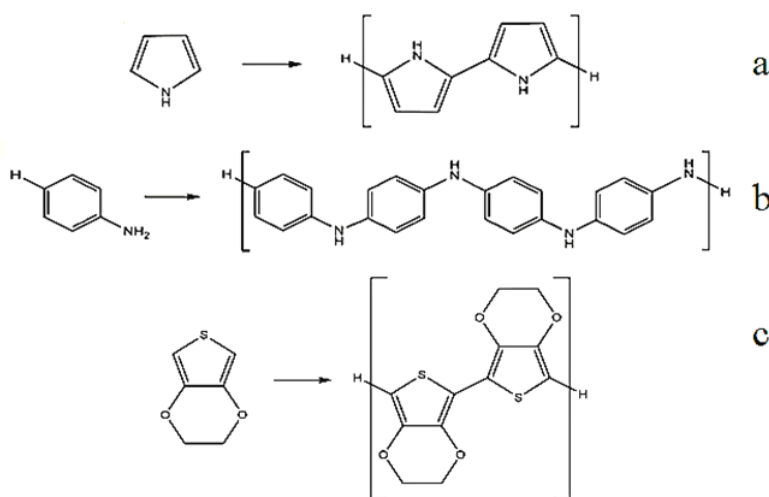
(nože, pistole a jejich rukojeti)⁵. Doposud nevyřešeným problémem je snímání otisků prstů z vystřelených nábojnic různých zbraní, které se ve světě kriminality vyskytují ve velkém⁴. Možnosti aplikace VP pro zviditelňování otisků prstů na kovových substrátech budou popsány níže.

6.1. Příprava a vlastnosti vodivých polymerních vrstev pro zviditelňování otisků prstů

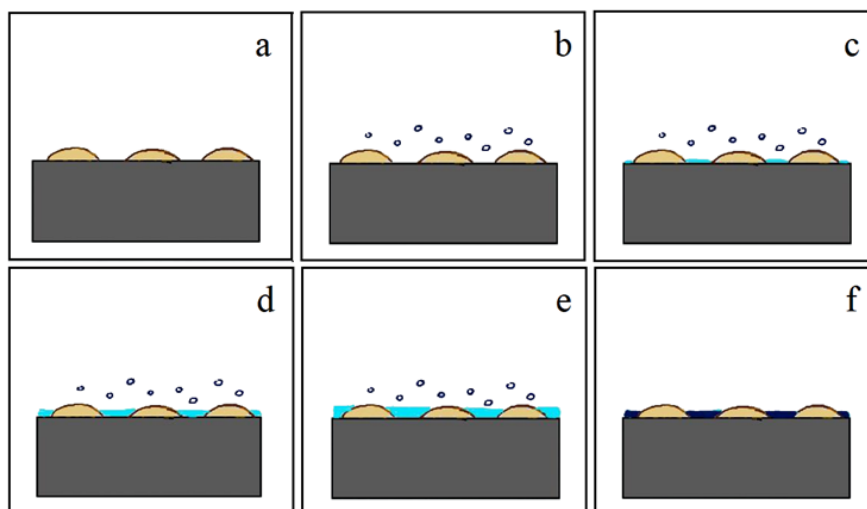
Vylepšení vizualizace daktyloskopických stop pomocí VP je spojeno s jejich vodivostí a optickými vlastnostmi, které je možné měnit v závislosti na okolních podmínkách (vkládaný potenciál, pH)^{4,5,15}. Pro zviditelňování otisků prstů na kovových površích se jako nejvhodnější metoda přípravy vrstvy polymeru jeví elektrochemická depozice⁴. Elektrochemická polymerizace může probíhat za konstantního proudu (galvanostaticky), konstantního potenciálu (potenciostaticky) nebo za cyklicky se měnícího potenciálu (cyklická voltametrie)⁶. Vlastnosti polymerní vrstvy vzniklé za těchto podmínek na kovovém povrchu mohou být určovány a měněny změnou napětí⁴, protože dochází ke změnám redoxního stavu a tím se následně může měnit i barva výsledné polymerní vrstvy¹⁶.

Pro zviditelnění otisků je klíčová přítomnost mastných kyselin jako nevodivé vrstvy, která tvaruje papilární linie. I přes to, že nevodivá vrstva má šířku pouze v řádu jednotek nanometrů, bohatě postačí k zablokování elektrochemických reakcí a dojde k nanesení VP pouze v prostoru mezi papilárními liniemi. Schéma vizualizace je zobrazeno na obr. 7. Dá se říci, že VP vytvoří negativní obraz otisku prstu, což znamená, že se zviditelní pouze oblasti, kde nebyl nanesen otisk na kovovém substrátu^{4-6,15}.

Výhodou metody elektrochemické depozice je také možnost řízení změn optických vlastností vrstvy VP, která umožňuje vidět vzniklý otisk (obrys) pouhým okem. Změny optických vlastností VP se docílí vkládaním potenciálů,



Obr. 6. Struktury jednotlivých monomerů a polymerů nejčastěji využívaných při daktyloskopii: a) PPyr, b) PANI a c) PEDOT (upraveno podle cit.⁴)



Obr. 7. Schéma vizualizace otisku prstu nanesením vrstvy vodivého polymeru: (a) uložený otisk prstu na substrátu, (b) kovový substrát ponořený do roztoku monomeru (před zahájením nanášení polymeru), (c) počáteční fáze nanášení – oblasti holého povrchu pokryté tenkou vrstvou polymeru, (d) optimální vrstva naneseného polymeru na povrchu, (e) nadbytečná vrstva naneseného polymeru, (f) kovový substrát s otiskem prstu po přenesení do roztoku bez monomeru, který je udržován pod různým vloženým potenciálem – vznik kontrastu (změna barvy; upraveno podle cit. 15)

při kterých se mění redoxní vlastnosti polymerní vrstvy. Zároveň za těchto podmínek elektrochromní VP mění svou barvu, čímž se zvyšuje vizuální kontrast mezi kovovým substrátem (obsahující nanesený otisk prstu) a vrstvou polymeru (obr. 8)^{4-6,15}.

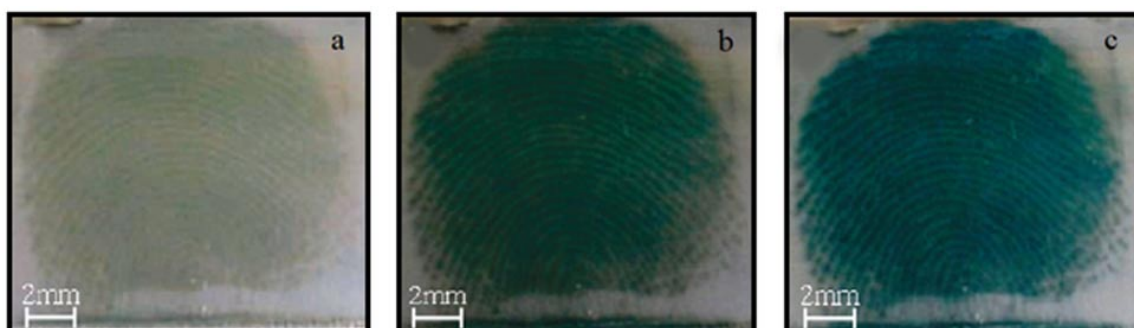
Polyanilinový film je možné generovat anodickou elektropolymerizací. Elektrooxidací anilinu dochází ke kondenzačním reakcím za současného uvolnění dvou atomů vodíku z každého monomeru. Jednotlivé monomery se následně postupně spojí v poloze para⁴.

Při potenciálu 0,2 V leukoemeraldinová (plně redukováná) forma PANI odpovídá bezbarvému nebo světle žlutému vzhledu (obr. 8a), při potenciálu 0,3 V dochází již ke změně stavu PANI na částečně oxidovanou emeraldinovou formu, která má intenzivní zelenou barvu (obr. 8b)^{6,9}. Při potenciálu 0,9 V dochází k další oxidaci do pernigrani-

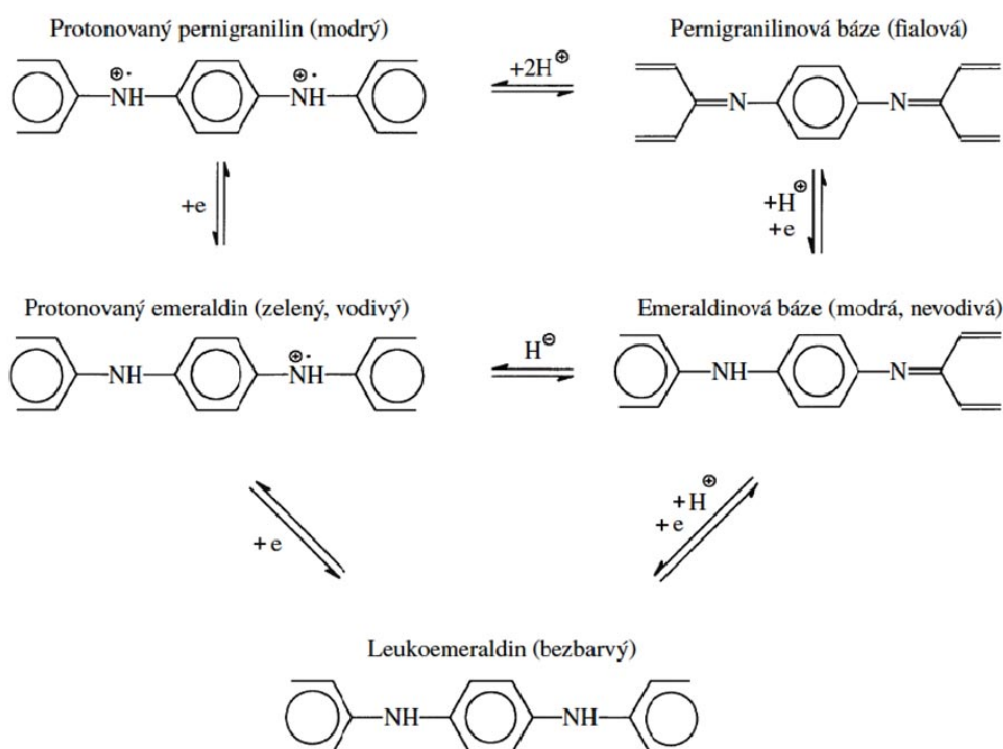
linové (plně oxidované) formy PANI, která se projeví jako modrofialová barva (obr. 8c)⁶. Ideálně by se měl tedy použitý potenciál pohybovat v rozmezí 0,3–0,9 V (cit. 17). Jednotlivé strukturální změny mezi redoxními stavy PANI jsou popsány na obr. 9.

Příprava PANI filmů probíhá elektrochemickou polymerizací v tříelektrodové cele, která obsahuje argentochloridovou referenční elektrodu, pomocnou velkoplošnou Pt elektrodu a pracovní elektrodu se vzorkem otisku při konstantním potenciálu $E = 0,9 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), z roztoku $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ anilinu ve vodném roztoku $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (cit. 4). Pro následné zviditelňování otisku je použita cyklická voltametrie v potenciálovém rozmezí od $-0,2 \text{ V}$ do $0,9 \text{ V}$ (rychlost skenu $0,02 \text{ V s}^{-1}$)⁵.

Další elektrochromní polymer polypyrrol (PPyr) je v oxidovaném (*p*-dopovaném) stavu modrofialový, zatím-



Obr. 8. Elektrochemicky nanesená vrstva vodivého polymeru PANI udržovaná pod různými vkládanými potenciály: a) 0,2 V, b) 0,3 V, c) 0,9 V (převzato se svolením z cit. 5, Copyright (2010) American Chemical Society)

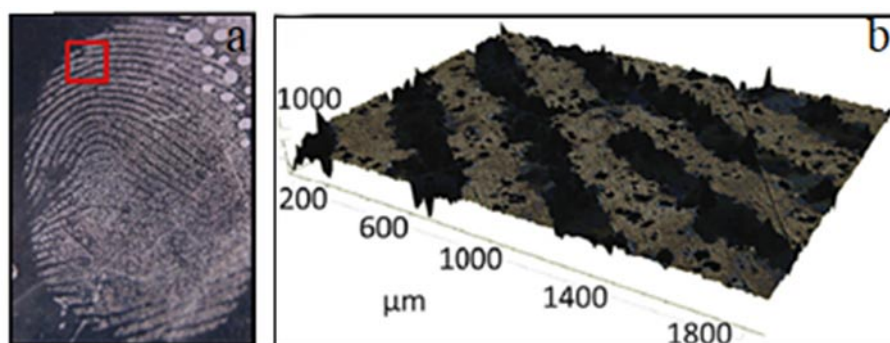
Obr. 9. **Jednotlivé redoxní formy PANI** (upraveno podle cit.¹⁸)

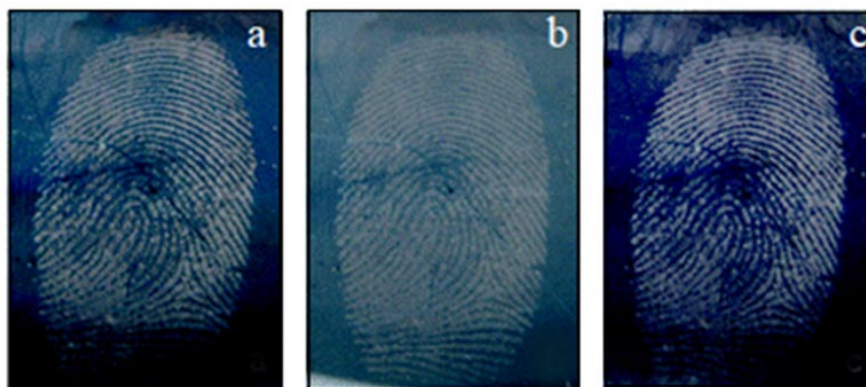
co v redukováném (nedopovaném) stavu žluto-zelený. Naproti tomu PEDOT se v oxidovaném stavu vyskytuje jako průhledný nebo světle modrý a v redukované formě je tmavě modrý. Při zvyšování napětí může dojít ke zpětné reakci, kdy je redukována forma opět oxidována a obnoví se původní průhledný vzhled vrstvy. Oxidace a zesvětlování vrstvy je oproti redukcí rychlejší proces.

Vyššího rozlišení detailů druhé úrovně papilárních linií otisků prstů a také lepšího vizuálního kontrastu lze dosáhnout použitím depozice vrstev kopolymerů

(směsných polymerů) např. PPyr-PEDOT (obr. 10), které kombinují kladné vlastnosti obou homopolymerů. V některých případech je také možné pozorovat i detaily třetí úrovně papilárních linií otisků prstů⁶.

Filmy PEDOT je možné připravit elektrochemickou polymerizací metodou cyklické voltametrie ve dvou krocích, nejprve při potenciálovém rozmezí od $-0,6$ V do $0,5$ V, pak od $0,9$ V do $1,2$ V během 20 cyklů při rychlosti skenu $0,02\text{--}0,1$ V s^{-1} . Polymerizace probíhá z vodného roztoku $0,01$ mol l^{-1} ethylendioxythiofenu

Obr. 10. **Potenciostaticky nanesená vrstva kopolymeru PPyr-PEDOT**: a) tmavé oblasti odpovídají nanesené vrstvě kopolymeru, světlé oblasti jsou mezipapilární prostory, b) 3D obraz zviditelněného otisku prstu (upraveno podle cit.⁶)



Obr. 11. Vliv hodnoty pH na vizualizaci otisku prstu pomocí vrstvy PEDOT: (a) *ex situ*, (b) *in situ* ponoření do H_2SO_4 , (c) *in situ* ponoření do KOH (upraveno podle cit.¹⁵)

v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Pro snadnější rozpouštění monomeru je možné přidat ještě $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ roztok dodecylsíranu sodného (SDS)¹⁵.

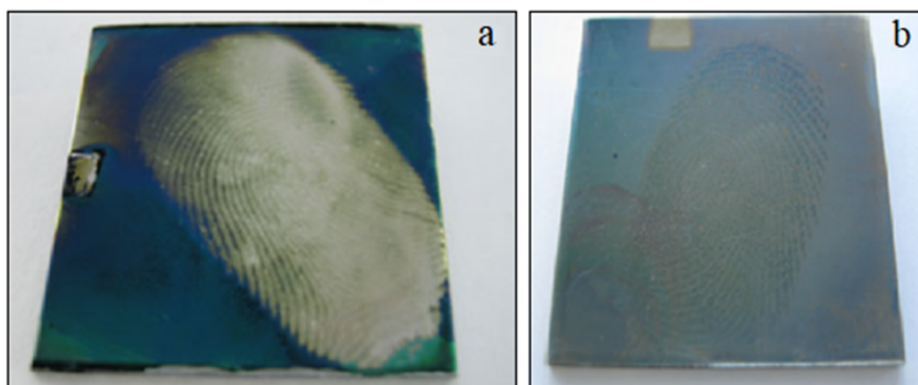
Tloušťka VP je důležitá pro zachování obrysu otisku prstu. Pro kvalitní zviditelnění a správný kontrast by se měla tloušťka filmu pohybovat v rozmezí od 140 nm do 2 μm (cit.⁵). Podstatně silnější filmy, které vznikají po delší době ukládání, mají sníženou jasnost obrazu^{6,15}. Další parametr ovlivňující kvalitu kontrastu je hodnota pH, protože v důsledku změny pH roztoku a zároveň při změnách vkladacího potenciálu dochází k oxidaci anebo redukci nanesené vrstvy a tím i změně její barvy, jak je patrné z obr. 11 (cit.¹⁵).

6.2. Perspektivy vodivých polymerních vrstev při zviditelnění daktyloskopických stop

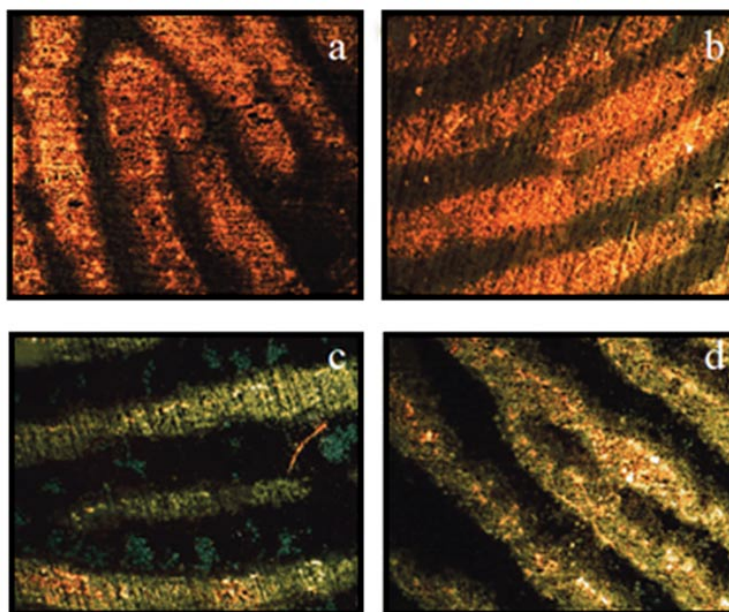
Z literatury jsou zřejmé základní přednosti VP při zkoumání daktyloskopických stop v porovnání s běžně používanými metodami. Hlavním cílem daktyloskopické

analýzy je získat relativně kvalitní obrys otisku prstů i po degradaci a stárnutí otisků (viz obr. 12)^{4,15}. Tato nová metoda zviditelnění byla při vývoji srovnávána s běžně používanými kriminalistickými metodami snímání (práškovací metody, kyanoakrylát atd.). Stálost latentních stop je ovlivněna množstvím a složením potu a druhotným znečištěním jiného charakteru³. Problémem je stárnutí a postupná degradace daktyloskopických stop a běžně používané metody mají nízké procento úspěšného zviditelnění (pouze 10 %) pro jednoznačnou identifikaci právě na kovových materiálech^{4,6,15}.

Beresford a spol. sledovali otisky prstů nanesených na kovových substrátech (plíšky z nerezové oceli) od různých osob následně vystavených odlišným okolním podmínkám (viz obr. 12), které představují reálné situace degradace otisků (okolní prostředí, promytí vodným roztokem mýdla, ponoření do vody, udržování za zvýšené teploty) po určité době. Nanášením vodivé vrstvy polymeru na otisk prstu došlo k dobré vizualizaci otisků prstů ve srovnání



Obr. 12. Nanášená vrstva vodivých polymerů na otisk prstu, který byl vystavený různým podmínkám: a) PANI po 7 denním ponoření ve vodě, b) PEDOT po 28 denním zahřívání (upraveno podle cit.⁴)



Obr. 13. Vizualizace otisků prstů pomocí vrstvy vodivého polymeru a zobrazení různých detailů druhé úrovně papilárních linií otisků prstů: a) jádro, b) konec, c) jezero, d) dvojitá vidlice (bifurkace) (převzato se svolením z cit.⁵, Copyright (2010) American Chemical Society)

s běžně používanými metodami^{4,15} i po jejich simulované degradaci.

Úspěch metody založené na VP je zřejmý. Bylo prokázáno, že depozice elektrochromních vrstev VP je vhodná pro vizualizaci jak čerstvých, tak i starších nanesených otisků prstů^{4,5}. Dokonce k tomu nejsou potřebné žádné další kroky nebo činidla, postačí pouze velmi tenká vrstva VP uloženého na otisk prstu^{5,15}. Takto zviditelněné otisky prstů odhalují pod mikroskopem významné detaily třetí úrovně, ale především vynikající a jasné detaily druhé úrovně papilárních linií otisků prstů (obr. 13), které jsou klíčové při identifikaci^{5,6,15}.

7. Závěr

Vodivé polymery jsou materiály, které nalezly široké uplatnění v celé řadě oborů a dnes mohou být využity i v daktyloskopii při snímání otisků prstů z kovových povrchů, kdy běžně používané metody kriminalistické praxe nejsou při vizualizaci otisků na těchto materiálech příliš účinné. Elektrochemické nanášení umožňuje řídit tvorbu a tloušťku polymerní vrstvy a lze snadno měnit její optické vlastnosti po nanesení. Vodivé polymery mohou přispět k vizualizaci daktyloskopických stop s vysokým rozlišením a s dobrým vizuálním kontrastem a mohou účinně zviditelnit i nekvalitní otisky prstů na kovových površích.

LITERATURA

1. Konrád Z., Porada V., Straus J., Suchánek J.: *Kriminalistika. Teorie, metodologie a metody kriminalistické techniky*. Aleš Čeněk s.r.o., Plzeň 2014.
2. Rak R., Matyáš V., Říha Z.: *Biometrie a identita člověka ve forenzních a komerčních aplikacích*. Grada Publishing, Praha 2008.
3. Straus J., Porada V., Fůrbach M., Nožička V., Rudáš Z., Suchánek J., Vavera F., Veselá J.: *Kriminalistická daktyloskopie*. Policejní akademie ČR, Praha 2005.
4. Beresford A. L., Brown R. M., Hillman A. R., Bond J. W.: *J. Forensic Sci.* 57, 93 (2012).
5. Beresford A. L., Hillman A. R.: *Anal. Chem.* 82, 483 (2010).
6. Sapstead R. M., Corden N., Hillman A. R.: *Electrochim. Acta* 162, 119 (2015).
7. Janata J., Josowicz M.: *Nat. Mater.* 2, 19 (2003).
8. Lange U., Roznyatouskaya N. V., Mirsky V. M.: *Anal. Chim. Acta* 614, 1 (2008).
9. Stejskal J., Kratochvíl P., Jenkins A. D.: *Polymer* 37, 367 (1996).
10. Langenburg G., Hall C.: *Friction Ridge Skin: Comparison and Identification In Wiley Encyclopedia of Forensic Science*, J. Wiley, Weinheim 2013.
11. Sodhi G. S., Kaur J.: *Forensic Sci. Int.* 120, 172 (2001).
12. Broncová G., Shishkanova T. V., Krondák M., Volf R., Král V.: *Chem. Listy* 103, 795 (2009).

13. Waltman R. J., Bargon J.: *Can. J. Chem.* 64, 76 (1986).
14. Chen L. X., Wang X. Y., Lu W. H., Wu X. Q., Li J. H.: *Chem. Soc. Rev.* 45, 2137 (2016).
15. Brown R. M., Hillman A. R.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 8653 (2012).
16. Kirchmeyer S., Reuter K.: *J. Mater. Chem.* 15, 2077 (2005).
17. Malinauskas A.: *Polymer* 42, 3957 (2001).
18. Prokeš J., Stejskal J., Omastová M.: *Chem. Listy* 95, 484 (2001).

T. Slaninová^a, G. Broncová^a, J. Straus^b, and T. V. Shishkanova^a (^a *Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague,* ^b *Department of Criminalistics and Forensic Science, Faculty of Law and Public Administration, University of Finance and Administration, Prague*): **The Visualization of Fingerprints using Conducting Polymer Layers**

The visualization of fingerprints on metal substrates is a problematic issue in contemporary criminology. Com-

mon methods of visualization (powder methods) are fast and simple but not very effective for metallic substrates. If fingerprints are deposited on metallic media, the commonly used methods are based on the reaction of the reagent with the fingerprint material, making the ridges of the papillary lines visible and creating a positive image of the fingerprint. However, for these classical methods, the progressive aging of the fingerprint poses a problem, resulting in the loss of identification information. This review is devoted to the use of a thin conducting polymer layers for better visualization of fingerprints on problematic metal surfaces, which are widespread in the criminology. The fingerprint on a metallic substrate behaves like a template: it masks those areas where papillary lines are present, thus inhibiting polymer deposition. The result is a negative image of the fingerprint which means that only areas where the surface of the substrate is not blocked by the fingerprint are visible. This simple method of the fingerprint visualization, based on electrodeposited polymers is fast, inexpensive and reliable. It can represent a great help for criminal investigators.

Keywords: fingerprint, conducting polymer, visualization of fingerprint, metal substrate, forensic analysis