

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.01.016

电化学沉积铜显现潜在手印的综合化学实验

姚坤满^{1,2}, 李泽莹^{1,2}, 武晓琳¹, 莫冬传^{2,3*}

(1. 广东警官学院 警务实验实训中心, 广东 广州 510440; 2. 广东先进热控材料与系统集成工程研究中心, 广东 广州 510275; 3. 中山大学 材料学院, 广东 广州 510275)

摘要: 设计了一种利用手印油脂的绝缘性, 使用电化学沉积法显现金属表面上潜在手印的综合化学实验。通过控制变量法探究电流密度和电荷量对手印显现效果的影响, 使用Image J软件测出纹线的灰度值分布用于评价显现质量, 利用扫描电子显微镜和能量色散X射线光谱分析沉积层的结构和元素组成。该实验采用以电化学专业知识为基础的研究型教学模式, 致力于培养学生的科学思维和科研能力。教学过程中以学生为中心, 教师提供指导和点拨, 调动学生的实验积极性, 发掘学生的创新潜力, 培养高素质的刑事科学技术人才, 实现科技兴警。

关键词: 实验教学; 电化学; 手印显现; 刑事科学技术; 创新思维

中图分类号: G642

文献标识码: A

Comprehensive chemical experiment on electrochemical deposition of copper to display potential fingerprints

Yao Kunman^{1,2}, Li Zeying^{1,2}, Wu Xiaolin¹, Mo Dongchuan^{2,3*}

(1. Center of Police Experimental Training, Guangdong Police College, Guangzhou 510440, China; 2. Guangdong Advanced Thermal Control Materials and System Integration Engineering Research Center, Guangzhou 510275, China; 3. School of Materials Science, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A comprehensive chemical experiment was designed to use the electrochemical deposition to reveal potential fingerprints on metal surfaces by exploiting the insulating properties of handprint grease. The effect of current density and charge on the appearance of fingerprints was investigated by the control variate method, the distribution of the gray value of the lines was measured using Image J software to evaluate the appearance quality. The structure and elemental composition of the deposited layers were analyzed using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. This experiment adopts a research-oriented teaching model based on electrochemical professional knowledge, committed to cultivating students' scientific thinking and research abilities. In the teaching process, a student-centered approach with guidance from teachers is adopted to stimulate students' experimental enthusiasm, explore their innovative potential, cultivate high-quality criminal science and technology talents, and achieve the goal of promoting the police through science and technology.

Keywords: experimental teaching; electrochemical; fingerprint visible; criminal technology; innova-

收稿日期: 2023-04-16

修回日期: 2023-05-03

作者简介: 姚坤满(1995—), 男, 硕士, 助理实验师, email: yaokm6@mail2.sysu.edu.cn

*通信作者: 莫冬传, email: modongch@mail.sysu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51876226); 广东警官学院2022年度科研项目(2022SY04)

tive thinking

潜在手印显现是刑事案件侦破中最基础的技术手段。潜在手印显现实验是公安院校刑事科学技术专业学生的必修实验课程,也是其他公安类学生需要学习的内容^[1-2]。验证性实验是目前手印显现教学实验的主流,实验内容经典但缺乏创新,较少有综合性和设计性的实验。在实验过程中,学生更关注手印显现的结果,不注重实验操作规范,对手印显现方法的原理和对影响手印显现效果的因素分析不足^[3-4]。这种实验教学模式难以激起学生的学习兴趣,不利于培养学生的创新思维能力和分析解决问题的能力^[5-6]。

近年来,运用化学及其他学科的专业知识开发潜在手印显现的新方法和新材料,已经成为了法庭科学的研究热点^[7-8]。电化学原理和方法是大学本科物理化学和分析化学的重点内容,也是刑事技术科学专业的必学知识点^[9-10]。电化学沉积金属薄膜显现手印是近年来提出的显现技术,具有灵敏度高、显现时间短、易与其他方法联用获得更多手印物质理化特性或生物信息等优点。目前国内院校中未发现将基于电沉积金属薄膜的手印显现技术应用于本科生的实验教学中。本项目拟结合教师的科学研究设计电化学沉积显现金属表面潜在手印的综合化学实验项目,融合法庭科学、仪器分析和大学化学等基础课程,提高学生的实验热情及学习化学知识的兴趣,建立科学的实验思维和解决实际问题的能力,满足新时期科技强警的需求。

1 实验原理与实验方法

1.1 实验原理和目的

手印具有人各不同、终身基本不变和触物留痕的特性,所以也被称为法医学的“证据之首”。然而,在犯罪现场遗留下的大多数手印是用肉眼无法直接观察到的,需要潜在手印进行显现^[11-12]。电化学沉积技术是在外加电场的作用下,电解质中带正电荷的金属离子在阴极上还原成金属单质,使阴极电极上覆盖一层薄膜的方法^[13]。由于该方法具有操作简便、快捷、成本低廉、可调节参数和灵敏度高等优势被广泛应用于催化^[14]、传热^[15-16]和手印显现^[17]等领域。电化学沉积显现手印的原理是:手印脊线区域

分泌的油脂会残留于基底上,形成绝缘层,电沉积时电解液中的金属离子会选择性地在没有油脂的区域(谷线区和汗孔)还原,使脊线区和谷线区形成较大的颜色差异,从而呈现出潜在指纹的反显图像^[18],如图1(a)所示。

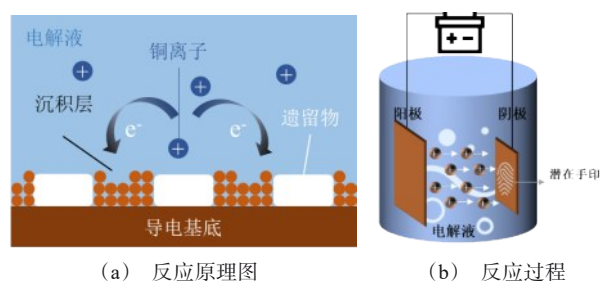


图1 电化学沉积显现手印原理图及反应过程

Fig.1 Schematic diagram and reaction process of electrochemical deposition fingerprinting

本实验使用电化学沉积铜显现潜在手印,并将其设计为集痕迹检验、物理化学和分析化学为一体的综合化学实验。通过本实验的锻炼,可以使学生掌握电解液配制的基本操作,了解电化学沉积反应的原理和方法并通过控制变量法探究电化学沉积的反应条件与手印清晰度的关系,熟悉使用工业显微镜、金相显微镜和扫描电子显微镜从不同维度表征沉积层的表面结构,掌握 Image J 软件分析手印纹线的灰度分布值的方法,进而评价手印显现的质量。

1.2 仪器与试剂

仪器:分析天平、工业相机、金相显微镜、冷光源、扫描电子显微镜(SEM, FEI 公司, QUANTA 400F)、能量色散X射线光谱仪(EDS)。

试剂与材料:五水合硫酸铜、浓硫酸、无水乙醇、去离子水,实验中使用的试剂都是分析纯级别。

1.3 潜在手印样本的制作

将0.5 mm厚的紫铜片裁成面积为2 cm × 5 cm的形状用作电沉积和性能表征的基底。沉积之前将紫铜片依次放入乙醇和去离子水中进行10 min的超声清洗,去除油脂,使用无尘纸擦干,然后放入50 °C的烘箱中,烘干30 min后拿出备用。

制作潜在手印样本:首先使用洗手液清洗手指

以去除污染物,用风筒吹干手指,然后将适量的凡士林均匀的涂抹于手指的第一指节或者将手指轻触额头和鼻翼,最后将铜片基底放在电子天平上,捺印手印,控制每次捺印的力度。

1.4 电化学沉积反应

电沉积铜的电解液由 $0.48 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ 和 $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 组成。采用双电极体系,印有潜在手印的紫铜片作为阴极,另一紫铜片作为阳极,以补充电解液中的金属阳离子。将阴极没有指纹的一面用透明胶带覆盖,阴阳极分别连接直流电源(Maynuo 8852)的正、负极,在室温下进行沉积,反应面积为 $2 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$,如图1(b)所示。沉积完后使用去离子水轻轻冲洗表面残留的电解质,等干燥后

便可对手印显现图案进行拍照。

2 结果与讨论

2.1 电化学沉积反应条件的探究

为了研究出对比度效果更好的电沉积指纹显现图案,需要探究电流密度(i)对手印显现图案的影响。图2是反应时间(t)为15 s时,通过改变电流密度 i 得到的一系列潜在手印显现图片,深色的为沉积薄膜,浅色的为指纹残留物。从图2中可以看出,控制电流密度为 $0.05 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,沉积薄膜太少,无法形成明显的色差,电流密度 i 越大,手印图案越清晰。

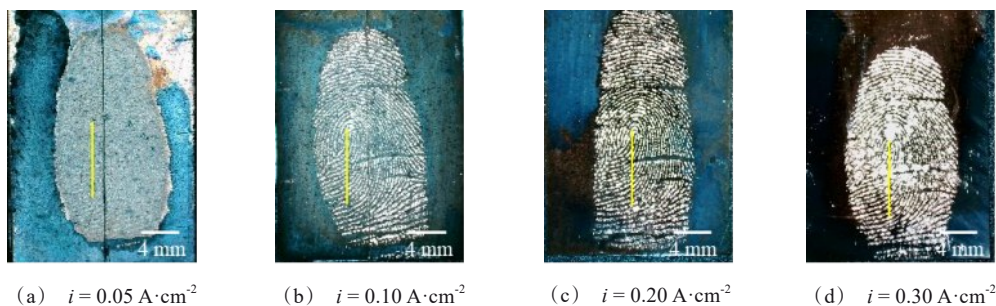


图2 反应时间为15 s时,不同电流密度的手印显现图片

Fig.2 Pictures of fingerprints with different current densities under the reaction time of 15 s

由于薄膜的沉积量决定了手印图案的显现效果,沉积量与电荷量 Q 有关, Q 是通过控制电流密度(i)、反应时间(t)和沉积面积(A)而得到,如公式(1)所示。

$$Q = i \cdot A \cdot t \quad (1)$$

图3为在相同 Q 下,改变 i 和 t 得到的手印显现效果图。

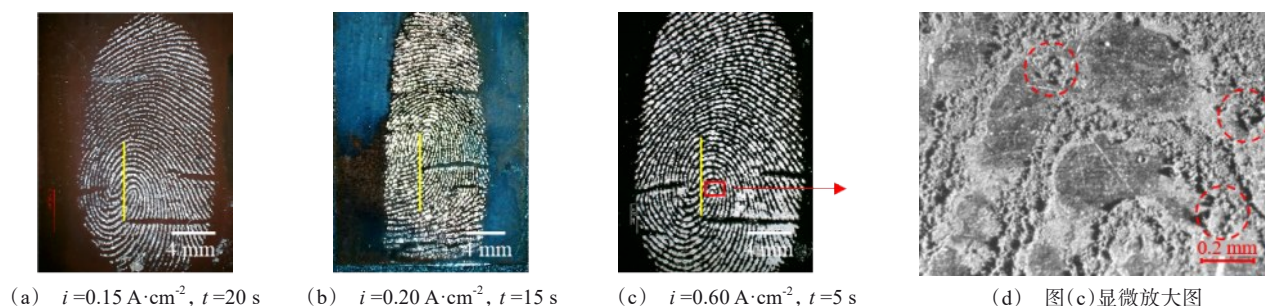


图3 相同电荷量下,不同电流密度和反应时间下的手印显现图片

Fig.3 Fingerprint development pictures under different current densities and reaction time with the same amount of charge

从图3可以看出,在该电荷量下,在不同的 i 和 t 下都能得到清晰的手印图案。但是当电流密度为

$0.6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,手印纹线会出现明显的断裂情况,如图3(c)所示。使用金相显微镜放大100倍观察手印

图案,发现除了谷线区有沉积物外,脊线的部分区域也被沉积物覆盖,如图3(d)的红色虚线圈。这是由于当电流密度过大时,电化学沉积铜容易发生析氢反应,产生的氢气泡会使手印残留物脱落,裸露出导电基底进而发生沉积反应^[19]。

为了直观地反映出指纹的对比度效果,使用Image J(1.51J8)软件对图2和图3手印图片中黄色横线区域(尽量选取相同位置)的灰度值做标准差。标准差公式如下:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2} \quad (2)$$

式中: x_i 为某个点的灰度值; μ 为平均值; σ 为标准差。

从图4可以看出,电流密度越大,灰度值标准差越大,说明脊线区和谷线区的对比度差异越大。但是从图3(d)可知,电流密度太大,会产生氢气泡使手印残留物脱落,所以电流密度在 $0.1 \sim 0.6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时都能得到较好的手印显现效果。通过探究 i 和 t 对手印显现效果的影响,有助于学生理解适当的反应条件才能得到更佳的手印显现效果,激发学生的探索精神。

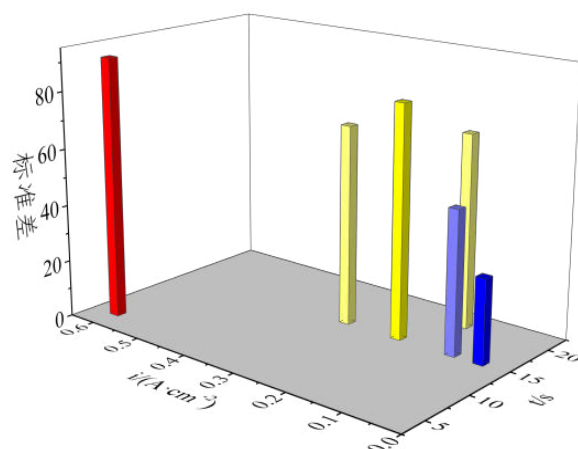


图4 图3(a)-(c)中黄色横线的灰度值标准差

Fig.4 Standard deviation of the grey values of the yellow horizontal lines in Fig.3(a)-(c)

2.2 手印显现效果的分析

在手印的显现过程中,从潜在手印中恢复的形态学信息越多,显现的准确性越高。调节电沉积电流密度为 $0.15 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,沉积时间为20 s的手印显现图片进行细节分析,结果如图5所示。

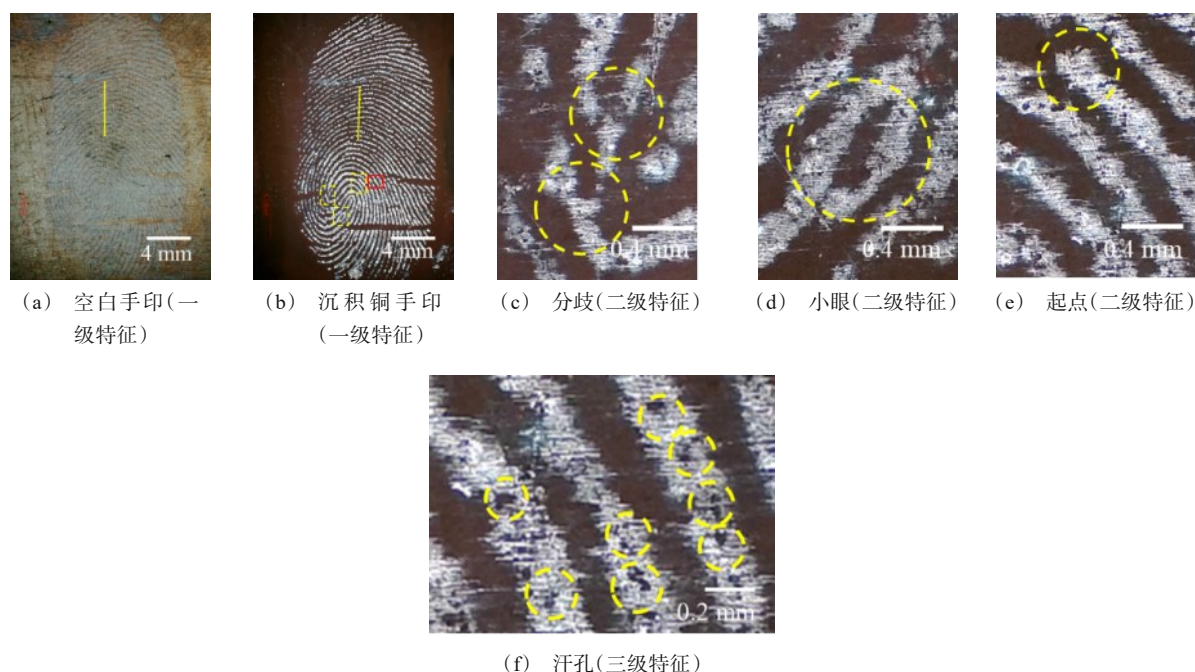


图5 一个具有代表性的手印图片,其中图(c)-(e)为图(b)中的黄色虚框放大图,图(f)为图(b)中的红色实框放大图
Fig.5 A representative handprint, where figure(c)-(e) are enlargements of the yellow dashed boxes in figure(b), and figure(f) is enlargement of the red solid box in figure(b)

图5(a)显示了未电沉积显现时模糊的手印,与之对比的是图5(b)显示了电沉积显现后清晰的手印图像。从图中可以看出,沉积后的指纹对比度要远远大于空白手印。更重要的是,如图5(b)能很好的显示出手印的一级特征,如该指纹花纹是双箕斗类型,图5(c)~图5(e)显示了手印的二级特征,如分歧、小眼和起点,图5(f)显示了手印的三级特征,如汗孔等。利用Image J分析图5(a)和图5(b)中同一区域以黄色横线标记的脊线与谷线的灰度值分布。如图6所示,谷线被沉积层覆盖在曲线中表现为灰度值较小的波谷,而脊线在曲线中表现为灰度值较大的波峰。这对个人识别和法医调查具有重要意义^[20]。通过运用指纹学专业知识分析手印显现后的形态学特征,有助于学生认识到电化学沉积技术在潜在手印显现中的重要性,在将来刑事案件侦破中应用的可能性。

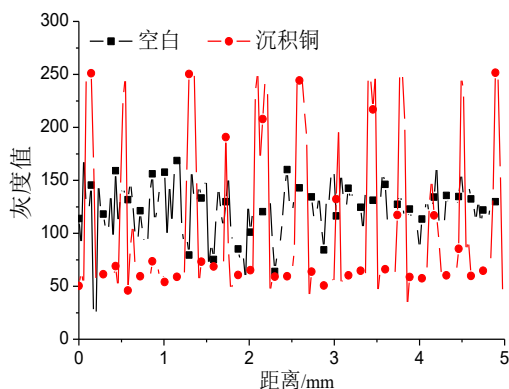


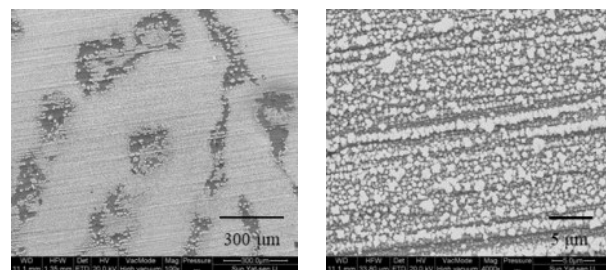
图6 图5(a)和(b)中黄色横线区域的灰度值分布

Fig.6 Distribution of greyscale values in the area of the yellow horizontal line in Fig. 5 (a)-(b)

2.3 沉积层表面结构

从上面的分析可以知道,沉积在基底背景上的Cu薄膜对显现效果起到了关键的作用,所以需要分析它的物理和化学特性。如图7(a)和图7(b)为SEM图,从图中可以看出,Cu薄膜是由许多小颗粒组成,主要沉积在谷线中,指纹遗留物形成的脊线不是完全的封闭空间,也有部分区域会沉积铜颗粒。粗糙的颗粒有利于光线的散色,使沉积层看起来颜色比较深,与光滑的金属基底形成鲜明的对比。采用EDS分析了指纹图案的元素组成,表1为指纹图案的相对元素含量表,含有Cu、C、O元素,C和O元素是来自于指纹遗留的分泌物,Cu元素是来自于基底和沉积层。通过分析沉积层表面结构和元素组

成,有助于学生从微观的角度分析手印显现物质在谷线区的生长情况,并能使学生了解扫描电子显微镜和能谱仪的操作流程和原理。



(a) SEM图(200倍)

(b) SEM图(6000倍)

图7 电沉积铜显现铜基底上的潜在指纹,沉积条件电流密度为 $0.15 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,时间为20 s

Fig.7 Potential fingerprints on copper substrate revealed by electrodeposition of copper, deposition condition $i = 0.15 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t = 20 \text{ s}$

表1 铜基底上铜沉积层的元素组成

Tab.1 Elemental composition of Cu deposited on Cu substrate

元素	Cu	C	O
质量分数%	88.47	9.31	2.22
原子分数%	60.37	33.59	6.04

3 实验教学方案

3.1 实验设计与思考

电化学沉积铜显现潜在手印的综合化学实验是新创实验,采用了以电化学专业知识理论为基础的研究型教学模式,致力于培养学生的探索精神和科研能力。在教学过程中以学生为中心,学生自主探讨与实践,教师则提供必要的指导和点拨,充分调动学生的学习兴趣 and 热情,并深入发掘学生科研创新潜能^[4]。本实验虽然操作简单,反应时间较短,但是可探究的因素有很多,而且对电化学原理和方法的理论知识要求较高,建议面向刑事科学与技术专业设立。由于综合实验专业性强,难度较大,建议3~5人为一组开展实验。为了使实验有序地进行,制定了教学方案,如表2所示。

3.2 实验教学实施方案

3.2.1 实验前准备

指导学生通过中国知网、万方数据知识服务平

表2 实验教学方案

Tab.2 Experimental teaching scheme

教学内容	实验目的	学时
实验前准备	查阅文献了解电化学沉积显现手印的原理和方法	—
手印显现实验	熟悉电化学显现手印的操作,了解不同反应条件对手印显现效果的影响	3
手印图像的表征及分析	熟悉扫描电子显微镜的基本原理和测试方法,掌握使用 Image J 测试纹线灰度值作为评价显现图像的质量	4
实验报告与总结	撰写实验报告,总结遇到的问题和给出解决方案,进行 PPT 汇报	2

台和 Web of science 等查阅相关的文献,了解电化学沉积法在手印显现领域的应用,掌握电化学显现手印的原理和方法,分析影响电化学沉积铜的因素,如电沉积工艺条件(反应时间、电流密度、板间距、温度)、电解液组成(主盐、导电盐、添加剂)和基底的前处理等。实验之前,学生需要提交具有实验目的、内容和步骤的预习报告,并附有参考文献。教师应及时批改预习报告,并给出修改意见。

3.2.2 手印显现实验

电解液由教师课前统一配制,学生以小组为单位现场量取适量的电解液进行电化学沉积显现手印实验。学生可以根据实际情况,增加探究影响手印图像清晰度的因素,如温度、电解液组成等。该过程可以锻炼学生的化学实验操作能力,使学生养成良好的实验习惯,如实验记录的完整性、真实性、逻辑性,注重实验现象的观察与思考,培养科学研究思维,为后续毕业设计以及现场勘查工作做准备。

3.2.3 显现手印的表征及分析

教师讲解工业显微镜、金相显微镜、扫描电子显微镜和能量色散 X 射线光谱仪的工作原理和注意事项,然后演示仪器的操作和使用。利用 Image J 软件

分析手印图像的灰度值,使显现效果的评价更标准化和科学性。引导学生通过分析手印图像的信息,确定更优的电化学沉积工艺条件。

3.2.4 实验报告与总结

本实验是结合了教学与科研的综合化学实验,要求学生提交实验报告和进行小组 PPT 汇报,通过该实验可以同步考察学生的科研实验能力,报告撰写能力和总结汇报能力,培养学生的科研兴趣。教师需要及时批改实验报告,并可参考学生的数据对实验做进一步的改进。

3.3 实验效果评价

随着实验教学逐渐向信息化和个性化发展,传统的基于实验报告作为唯一考核指标的评价方式有明显的弊端^[20]。本团队近年来一直致力于实验教学的研究改革,对教学考核方案提出改进,基于多元量化评价体系制定了综合实验成绩评分表(如表3)。实践证明,通过学生课前准备、实验操作、实验报告、成果展示及团队协作等多种考核方式,科学量化各项评价指标,才能客观评价学生的综合素质和实验课程的效果。

表3 综合实验成绩评分表

Tab.3 Score sheet for comprehensive experiments

评分项	评分标准	满分	评分
课前准备	课前资料预习(5分)、实验方案的可行性(15分)	20	—
实验操作	操作的规范性(20分)、实验数据记录(5分)、实验完成效果(5分)	30	—
实验报告	报告的完整性(10分)、格式规范(5分)	15	—
成果展示	展示形式和效果(15分)、呈现出实验的内容与特点(5分)	20	—
团队协作	成员分工合理(5分)、沟通能力(5分)、协作能力(5分)	15	—

4 结论

本文围绕使用电化学沉积法显现潜在手印及对手印图案进行表征和分析,设计了一个综合化学实验,将电化学的原理和方法引入到刑事科学技术专业,并将教师的科学研究融入到实验教学中。电化

学沉积法显现手印的实际操作比较简单,表征仪器和分析软件也比较常见,便于教学实验的开展;同时电化学反应过程中有多个因素影响着手印的显现质量,可以为学生以后的毕业论文或者科学研究提供选题方向,培养学生的科研素养和探究精神,促进新技术与公安业务应用融合,为实现公安工作现代化

提供有力支撑。

参考文献

- [1] 李海英. 基于实战背景的公安院校刑事技术综合实验设计[J]. 实验室研究与探索, 2016, 35(3): 177-81, 258.
- [2] 王晓宾, 徐少辉. 刑事科学技术实验教学中心建设实践[J]. 实验室研究与探索, 2019, 38(1): 137-140.
- [3] 炼铮, 朱蒋琪, 路春清. 尼罗红显现潜在手印的综合实验教学设计[J]. 实验技术与管理, 2021, 38(12): 165-168, 183.
- [4] 袁传军. 碱性染料-硅藻土复合粉末制备及用于手印显现的综合化学实验[J]. 化学教育(中英文), 2019, 40(6): 66-70.
- [5] 苗荣荣, 陈佰满, 赵鸿斌, 等. 摩尔电导率测定实验的综合设计及教学模式探索[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(4): 60-66.
- [6] 高吉成, 李大玉, 靳惠明. 工程教育专业认证背景下电镀镍教学探索[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(3): 110-114.
- [7] Yuan C J, Li M, Wang M, et al. Electrochemical development and enhancement of latent fingerprints on stainless steel via electrochromic effect of electrodeposited Co_3O_4 films[J]. *Electrochim Acta*, 2021, 370: 137771.
- [8] Zhang X S, Zhang K Y, Xiao W, et al. Electrodeposited Ni/phosphors composite coating for latent fingerprints visualization[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14(9): 9058-9068.
- [9] 张杰, 陈煨, 郭佳瑶, 等. COMSOL 有限元分析方法在循环伏安法教学中的应用[J]. 化学教育(中英文), 2019, 40(20): 75-79.
- [10] 彭迪, 张雨嫣. 基于电化学检测的"负像"潜手印显影技术研究进展[J]. 刑事技术, 2022, 47(3): 227-232.
- [11] Faulds H. On the skin-furrows of the hand[J]. *Nature*, 1880, 22(574): 605.
- [12] Choi M J, Mcdonagh A M, Maynard P, et al. Metal-containing nanoparticles and nano-structured particles in fingerprint detection[J]. *Forensic Science International*, 2008, 179(2-3): 87-97.
- [13] Xu L R, Zhou Z Y, Zhang C Z, et al. Electrochemiluminescence imaging of latent fingerprints through the immunodetection of secretions in human perspiration[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(65): 9097-9100.
- [14] 汪昌红, 刘正阳, 李长明, 等. 铜基材料电催化硝酸盐还原研究进展[J]. 科学通报, 2021, 66(34): 4411-4424.
- [15] Wang Y Q, Lyu S S, Luo J L, et al. Copper vertical micro dendrite fin arrays and their superior boiling heat transfer capability[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 422: 388-393.
- [16] Mo D C, Yang S, Luo J L, et al. Enhanced pool boiling performance of a porous honeycomb copper surface with radial diameter gradient[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 157: 119867.
- [17] Yuan C J, Li M, Wang M, et al. A critical review of fundamentals and applications of electrochemical development and imaging of latent fingerprints[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 390: 138798.
- [18] Zhang M Q, Yu X, Qin G, et al. Latent fingerprint enhancement on conductive substrates using electrodeposition of copper[J]. *Science China Chemistry*, 2015, 58(7): 1200-1205.
- [19] Plowman B J, Jones L A, Bhargava S K. Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(21): 4331-4346.
- [20] 彭迪, 陈黄梓. 多色荧光碳点应用于潜手印显现的综合创新实验教学设计[J]. 实验技术与管理, 2022, 39(7): 196-201.