基于电化学方法的手印显现技术研究进展

袁传军^{1,2*}, 李明^{1,2}, 孙见蕊^{3,4}, 林添春⁵, 王猛^{1,2}, 尹梓航¹, 智晓晨¹

1. 中国刑事警察学院痕迹检验技术系, 沈阳 110035

2. 痕迹检验鉴定技术公安部重点实验室, 沈阳 110035

3. 中国科学院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室, 长春 130022

4. 长春工业大学化学与生命科学学院, 长春 130022

5. 广州市公安局花都分局, 广州 510810

*通讯作者, E-mail: yuancj11@mails.jlu.edu.cn

收稿日期: 2019-12-02; 接受日期: 2020-01-02; 网络版发表日期: 2020-02-28

国家自然科学基金(编号: 21802169, 21205139)、公安部科技强警基础工作专项项目(编号: 2018GABJC09, 2018GABJC07)、辽宁省博士科研启动基金指导计划(编号: 20170520204)和痕迹检验鉴定技术公安部重点实验室开放课题(编号: 2018121713, 2018121704)资助项目

摘要 潜在手印是犯罪现场经常出现的一类非常重要的痕迹物证, 需要使用一定的显现方法将这类肉眼不可见的手印转变为可见手印。随着手印显现技术的快速发展, 相关研究逐渐从法庭科学拓展至多学科交叉领域。近年来, 利用电化学方法显现潜在手印的研究引起了研究人员的广泛关注。本文综述了三类基于电化学方法的手印显现技术的国内外研究进展, 分别是基于电化学沉积的手印显现技术、基于电化学发光的手印显现技术和基于扫描电化学探针的手印显现技术。最后对这些研究方向的问题现状和发展趋势进行了分析与展望, 以期为新型手印显现技术的研究提供有价值的参考。

关键词 电化学沉积, 电化学发光, 电化学探针, 潜在手印, 法庭科学

1 引言

指纹, 即人们指头上摩擦皮肤表面的花纹, 具有因人而异的唯一性、终身不变的稳定性、排列有序的规律性和触物留痕的反映性^[1,2]。指头接触物体后留下的印痕——手印, 是最可靠的人身识别依据之一, 在法庭科学领域享有“证据之首”的美誉。案件现场遗留的手印大多是肉眼观察不到的潜在手印(latent fingerprint), 根据手印物质成分的不同, 可分为汗潜手印、油潜手印、血潜手印等, 检验前需要使用一定的技术方法将潜在手印的特征显现出来, 这是提高手印痕迹

提取率和利用率的关键环节。

根据不同的作用原理, 手印显现技术分为物理法和化学法两类^[3]。自1877年Aubert创立硝酸银显现法以来, 经过一个多世纪的探索, 手印显现技术取得了长足的进步。传统方法如粉末显现法、小微粒悬浮液显现法、真空镀膜显现法、茚三酮显现法、“502”胶显现法等在现场手印显现中发挥着重要作用^[4-7], 而一些新型材料和新兴技术的引入也为手印显现技术的发展提供了新的活力^[8-15]。目前, 手印显现技术已超出最初的法庭科学范畴, 逐步发展为综合运用化学、材料、物理和生命等多门学科理论技术的交叉领域, 新

引用格式: Yuan C, Li M, Sun J, Lin T, Wang M, Yin Z, Zhi X. Research progress in the latent fingerprint development based on electrochemical methods. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 324–336, doi: 10.1360/SSC-2019-0157

型手印显现技术的研究也成为一大热点。

人们发现,当手印物质遗留在客体表面后,往往会造成乳突纹线区域与背景区域电化学性质的差异,或对一些电化学体系的响应出现差别,利用电化学方法检测出这些区别,就可以把肉眼不可见的潜在手印转变为可见手印,从而达到显出潜在手印的目的,基于电化学方法的手印显现技术应运而生。与传统手印显现技术相比,这类新型手印显现技术具有许多独特的优势,包括灵敏度高、可控性强、毒害性低等。此外,许多基于电化学方法的手印显现技术还有一个非常重要的优点,就是能够与其他技术(如光谱、质谱等)结合使用,在提供手印图像信息的同时,还能提供手印物质的化学或生物信息。当前,该领域的研究数量日渐增多,研究内容也逐步加深,而相关综述性文章却鲜有报道。鉴于这一现状,本综述根据手印显现过程中使用的电化学方法进行梳理,从三个方面系统总结了基于电化学方法的手印显现技术的国内外研究进展,并对现有问题和发展趋势进行了分析和展望。

2 基于电化学沉积的手印显现技术

电化学沉积(electrochemical deposition),简称电沉积,通过电沉积在材料表面获得具有一定功能的膜层,是一种历史较长、工艺相对成熟的表面处理技术。本节介绍了基于电沉积的手印显现技术研究,它们大多是在现有成熟的电沉积体系基础上,针对手印显现的特定需求进行相应的改进。通过电沉积技术显现导电客体表面的潜在手印,如图1所示,主要是利用手印乳突纹线区域与客体背景区域之间导电性质的差异,即手印物质能够抑制或阻止乳突纹线区域与电解液界面间的电子传输和转移,使该区域很难或者不能发生电化学反应,因此产物沉积在背景区域,与乳突纹线区域形成颜色反差,从而显出潜在手印。根据沉积材料种类的不同,基于电沉积的手印显现技术主要分为三类,即电沉积金属薄膜材料、电致变色薄膜材料和其他材料。

2.1 基于电沉积金属薄膜的手印显现技术

金属的电沉积,是指在直流电场作用下,在一定的电解液中,由阳极和阴极构成回路,金属离子在阴极上发生还原反应形成金属层的过程。目前,金、银、铜以

图1 电化学沉积显现潜在手印的原理示意图(网络版彩图)
Figure 1 The principle of fingerprint development based on the electrochemical deposition (color online).

及铜-银等金属或合金的电沉积体系已被成功用于显现导电客体表面的潜在手印^[16-18]。

Qin等^[16]发现,通过在水系电解液中电沉积金或银,能够有效显现出多种导电客体(氧化锡铟(ITO)、金、铂和不锈钢)表面的汗潜手印和油潜手印。不过,由于配制电解液时需要使用 HAuCl_4 或 AgNO_3 ,而且显现过程仅利用了占初始投料量很小比例的原料,所以这种显现方法成本较高;另一方面,在该研究中,电沉积金使用的电解液含有一定浓度的 H_2SO_4 ,溶液呈现较强的酸性,容易对一些活泼金属材质的客体产生腐蚀。因此,后续研究开始探索新的金属电沉积体系,从而降低手印显现成本和提高技术实用性。

Zhang等^[17]开展了水系电解液中电沉积铜显现导电客体表面潜在手印的研究,系统研究了电解液组成、沉积电位和沉积时长对手印显现效果的影响,结果表明该方法能够有效显出手印的二级特征。但是,使用的电解液依然含有 H_2SO_4 ,并且沉积产物在空气中容易氧化变色。随后,Zhang等^[18]开展了低共熔溶剂中电化学共沉积铜-银合金的手印显现研究,通过控制共沉积参数,如沉积时间、沉积电位以及电解液中 Ag^+ 与 Cu^{2+} 的浓度比例,能够有效显现出多种金属客体表面的潜在手印,如图2所示,沉积形成的铜-银合金颜色较深,显出手印的对比度要优于前面介绍的水系电解液中电沉积金、银和铜。

2.2 基于电沉积电致变色薄膜的手印显现技术

电致变色(electrochromism)是指材料在外加电场作用下发生氧化还原反应,使其对光的透射、反射或吸收性能发生可逆的变化,在外观上表现为材料颜色和透明度的可逆变化。电致变色材料具有可逆变色、变色度可调以及开路记忆等特点,是一类颇具发展前景的功能材料。根据材料的化学组成,可将电致变色

图2 电化学共沉积铜-银合金显出的不同金属客体表面的油潜手印. (a) 镁片, (b) 铝片, (c) 锌片, (d) 铜片^[18] (网络版彩图)

Figure 2 Sebaceous fingerprints on different metallic substrates developed by the co-electrodeposition of Cu-Ag alloy. (a) Magnesium sheet, (b) aluminum sheet, (c) zinc sheet and (d) copper sheet [18] (color online).

材料分为无机电致变色材料和有机电致变色材料两大类. 下面分别对这两类电致变色材料在电沉积显现潜在手印中的应用作简要介绍.

在无机电致变色材料用于手印显现和指纹采集方面, 目前只有普鲁士蓝一种材料被研究报道. Qin等^[19]发现, 通过循环伏安法在导电客体上电沉积普鲁士蓝薄膜, 可以显出这些客体表面的油潜手印. 普鲁士蓝沉积在背景区域, 随着扫描圈数的增加, 薄膜不断增厚, 背景区域呈现出的蓝色逐渐加深, 显出手印的对比度也逐渐增大. 基于普鲁士蓝电致变色性质的一项创新应用是指纹图像的滚动采集: Ding等^[20]采用循环伏安法在ITO表面沉积一层致密的普鲁士蓝薄膜, 将其作为指纹采集电极, 在被采集者手指与上述电极之间施加30 V的安全电压, 将手指在普鲁士蓝薄膜表面滚动时, 附着在乳突纹线上的汗液转移至电极表面, 其中的 K^+ 能使普鲁士蓝发生电致变色反应, 即可在电极上呈现出白色的指纹图像, 从而实现指纹图像的滚动采集, 该方法能够有效采集到指纹的三级特征信息.

在有机电致变色材料用于手印显现方面, 主要通过电沉积导电聚合物来实现. 该方向最早的研究工作可以追溯到2001年, Bersellini等^[21]利用吡咯的电沉积(电化学聚合), 成功显现出多种金属客体表面的潜在手印, 虽然该工作并未深入研究聚吡咯的电致变色性质对显出手印的增强效果, 但是它验证了使用电化学聚合技术显现导电客体表面潜在手印的可行性. 受该研究启发, 自2010年起, 英国莱斯特大学Hillman研究组^[22-26]利用水系电解液中的电化学聚合反应, 以及沉积形成的导电聚合物所具有的电致变色效应, 将聚苯胺、聚3,4-乙烯二氧噻吩、吡咯与3,4-乙烯二氧噻吩

的共聚物等有机电致变色材料用于金属表面潜在手印的显现, 同时开展了关于手印图像电致变色增强的系统研究(图3), 并对这类方法显现手印的效果进行了初步统计和评价. 不过, 由于这类方法使用的电解液中含有较多亲油性有机物, 显现过程中手印物质可能会发生部分溶解, 降低了显出手印图像的清晰度.

2.3 基于电沉积其他材料的手印显现技术

Zhang等^[27]将电沉积石墨烯技术用于显现导电客体表面的潜在手印, 深色的石墨烯沉积在背景区域使手印显出, 该显现方法的灵敏度较高, 能够清晰地显出手印的汗孔、乳突纹线边缘形态等三级特征. 随后, 张扬等^[28]采用电化学共沉积ZnO-CuO薄膜的方法, 显现出不同导电客体表面的潜在手印, 之所以选择该电化学共沉积体系显现潜在手印, 是因为如果仅进行CuO的电沉积, 背景区域沉积的氧化铜薄膜不够均匀, 仅进行ZnO的电沉积, 显出手印图像的对比度较差. 此外, 该方法成膜率高, 并且生成的氧化物薄膜比金属(如铜)薄膜更加稳定.

3 基于电化学发光的手印显现技术

电化学发光(electrochemiluminescence, ECL), 又称电致化学发光, 是电化学反应与化学发光相结合的产物^[29]. 在电化学发光体系内, 将一定的电位施加在工作电极上, 使电化学反应产物之间或者电化学反应产物与电解液中的某成分之间发生电子转移反应, 从而形成激发态, 在其释放能量回到基态时产生发光现象. 与光致发光和化学发光相比, 电化学发光具有灵

图3 电沉积聚苯胺显出不锈钢表面油潜手印后的图像增强. 1 mol/L H_2SO_4 电解液中, 电极电位(相对于饱和甘汞电极)分别为-0.2 V (a), 0.3 V (b)和0.9 V (c)时的手印图像^[22] (网络版彩图)

Figure 3 Enhancement of a sebaceous fingerprint on a stainless steel sheet developed by the electrodeposition of polyaniline: in 1 mol/L H_2SO_4 solution, the images captured at the applied potential (vs. saturated calomel electrode (SCE)) of -0.2 V (a), 0.3 V (b) and 0.9 V (c), respectively [22] (color online).

敏度高、时间空间可控等优点, 目前已被广泛应用于食品检测、免疫分析、环境分析、药物分析等众多分析应用领域^[30-32]. 电化学发光技术的发展趋势主要体现在两个方面: 一是拓展经典电化学发光体系的应用范围, 二是建立并完善新的电化学发光体系和检测系统. 2012年, Xu等^[33,34]将电化学发光技术用于显现潜在手印, 为电化学发光和手印显现技术的发展注入了新的活力.

3.1 基于空间选择性电化学发光反应的手印显现

Xu等^[35]利用 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{TPrA}$ 电化学发光体系, 研究了ITO表面皮脂手印的显现. 显现原理如图4(a)所示, 覆盖在乳突纹线区域的皮脂使该区域的导电能力减弱甚至完全丧失, 阻碍了电化学发光反应的发生; 在背景区域, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和TPrA能够以共反应剂型机理(式(1)~(4))发生电化学发光反应, 从而反衬出乳突纹线区域. 手印显现效果见图4(b), 黑色线条为乳突纹线, 明亮的部分为背景区域. 由于不锈钢材质的刀具、橱柜、门窗、汽车配件等是案件现场常见的金属客体, 故研究不锈钢表面潜在手印的显现非常重要, Xu等^[36]将 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{TPrA}$ 电化学发光体系用于不锈钢客体上皮脂手印的显现, 获得了与ITO表面皮脂手印相近的显现效果, 如图4(c)所示, 乳突纹线区域较暗, 背景区域较亮, 二者反差明显, 显出手印的细节特征较为清晰.

Xu等^[35]合成了 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})\text{NHS}$ 发光试剂, 将其溶解在 N,N' -二甲基甲酰胺(DMF)中配成溶液, 滴加在ITO表面的皮脂手印上, $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})\text{NHS}$ 具有生物反应活性, 其分子结构中的 N -羟基琥珀酰亚胺酯能够与手印物质中氨基酸分子的氨基发生共价结合, 从而标记到手印物质上, 然后用磷酸盐缓冲溶液洗去游离的发光试剂分子, 转移至含有二丁基乙醇胺(DBAE)共反应剂的电解液中, 在工作电极上施加一定电位后, 标记在手印物质上的 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})\text{NHS}$ 发光分子与电解液中自由扩散的共反应剂DBAE发生电化学发光反应(图5(a)), 明亮的乳突纹线区域与黑暗的背景区域形成反差, 从而达到显现手印的目的. 此外, 通过对比图5(b)和(c)可以看出, 在激发光的照射下, 发光试剂分

图4 (a) 基于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{TPrA}$ 电化学发光体系的手印显现原理示意图; (b) 显出的ITO表面的皮脂手印^[35]; (c) 显出的不锈钢表面的皮脂手印^[36] (网络版彩图)

Figure 4 (a) The principle of fingerprint development based on the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{TPrA}$ ECL system; developed sebaceous fingerprints on the surface of (b) ITO ^[35] and (c) the stainless steel ^[36] (color online).

子仅能发出微弱的荧光(光致发光), 不能有效显出手印的整体形貌, 这是由于发光分子之间的短程交互作用产生了荧光淬灭, 致使荧光成像效果较差, 而电化学发光反应在共价键固定的发光分子和游离的共反应剂之间产生, 淬灭效应相对较弱. 因此, 与发光试剂分子产生的荧光相比, 电化学发光显出手印图像更为清晰.

与以上电化学发光体系显现手印的原理和方法类似, Li等^[37]以红荧烯(RUB)为发光试剂、TPrA为共反应剂、四正丁基六氟磷酸铵(TBAPF6)为支持电解质、DMF为溶剂, 利用RUB/TPrA电化学发光体系, 同样实现了ITO表面皮脂手印的灵敏显现.

电化学发光分析仪一般通过电化学工作站控制激发电位、通过光电倍增管捕获发光信号, 仪器装置体积较大, 难以在实验室以外开展电化学发光现场检测. 为解决该问题, Li等^[38]将智能手机与3D打印成型模块整合成新型电化学发光分析仪, 其中智能手机具有电化学激发和光学检测两种功能, 该分析仪被成功用于手印成像和生化传感. 在手印成像方面, 利用经典的

图5 (a) 基于 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})\text{NHS}/\text{DBAE}$ 电化学发光体系的手印显现原理示意图。 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})\text{NHS}$ 标记后显出的手印: 荧光图像(b)和电化学发光图像(c) [35] (网络版彩图)

Figure 5 (a) The principle of fingerprint development based on the $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})\text{NHS}/\text{DBAE}$ ECL system. Developed fingerprints on the ITO after the incubation with $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})\text{NHS}$ for 1 h: (b) photoluminescence image and (c) ECL image [35] (color online).

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{TPrA}$ 电化学发光体系, 该装置能够实现手印成像并对捕获的图像进行色彩分析、灰度处理和二值化提取等多模式分析, 也可以检测手印物质中的尼古丁、三硝基甲苯(TNT)等外源性成分, 从而增强了电化学发光手印显现技术的实用性。

3.2 基于电化学发光酶联免疫分析的手印显现

电化学发光免疫分析(electrochemiluminescence immunoassay, ECLIA), 是一种将免疫分析与电化学发光相结合的标记免疫分析法。在以鲁米诺为发光物质的ECLIA中, 固定化试剂通常是间接参与发光反应的底物氧化酶, 这类免疫分析方法被称为电化学发光酶联免疫分析(electrochemiluminescence enzyme-linked immunoassay, ECLLIA): 用特定的氧化酶标记抗原或抗体, 使之成为具有示踪活性的免疫酶; 然后使其与相应的抗体或抗原起反应, 形成酶标记的免疫复合物; 结

合在该复合物上的氧化酶在 O_2 存在下, 可以催化氧化相应底物产生 H_2O_2 。在一定的电位下与鲁米诺进行电化学发光反应, 从而实现定性分析或定量检测。近年来, 人们逐渐意识到手印物质中的某些成分(如内源代谢物、接触的外源爆炸物或违禁药物等)潜藏着丰富的信息, 而这些成分可以通过相应的抗体进行识别检测。如图6所示, Xu等[39]利用改良的ECLLIA技术, 同时实现了手印物质中目标物的特异性检测和潜在手印的显现, 具有重要的生物学价值和医学诊断意义。

根据免疫标记技术路线的差异, 基于ECLLIA的手印显现技术主要分为单酶法和多酶法两类。对于单酶法, 首先选择手印物质中目标物的抗体(一抗)和辣根过氧化物酶(HRP)标记的二抗, 通过抗体与目标物之间的免疫反应, 最终使HRP标记到手印物质上; 对于多酶法, 首先选择目标物的抗体(一抗), 生物素化的二抗和HRP标记的链霉亲和素, 通过一抗与目标物、二抗与一抗之间的免疫反应, 以及生物素与链霉亲和素之间的高亲和作用, 最终使HRP标记到手印物质上。完成以上免疫标记后, 将一定的负电位施加在工作电极上, 使电解液中的溶解氧还原成 H_2O_2 , 在HRP的催化下, H_2O_2 与电解液中的鲁米诺产生425 nm的化学发光, 进而显出潜在手印的形貌。

多酶法中, 二抗可与多个生物素分子发生结合, 形成的二抗/生物素能够为链霉亲和素/HRP提供多个结合位点, 从而在手印物质上标记更多的HRP分子, 所以与单酶法相比, 多酶法的电化学发光信号更强, 灵敏度也更高。因此, 单酶法可通过检测血液中含量较丰富的成分来显出血潜手印, 如人免疫球蛋白G (IgG); 多酶法可通过检测汗液中含量不高的成分来显出汗潜手印, 如人汗腺抗菌肽(DCD)、表皮生长因子(EGF)或溶菌酶等, 如图7所示, 图中白色线条为乳突纹线区域, 黑色部分为背景区域。但是, 电化学发光酶联免疫分析要求基底具有很高的清洁度, 因此在手印显现方面的实用性一般。不过, 该方法可拓展至更多人体代谢物或外源性物质的检测, 有望应用于毒品、兴奋剂检测和病患临床诊断等领域。

3.3 基于多孔硅电化学发光的手印成像

上述基于电化学发光的手印显现技术都需要发光试剂和共反应剂的参与, 而Tan等[40]研究的多孔硅(porous silicon, PSi)电化学发光手印成像则无需任何

图 6 基于电化学发光酶联免疫分析的手印显现原理示意图: 单酶法和多酶法(网络版彩图)

Figure 6 The principle of fingerprint development using ECLIA methods: single-HRP route and multiple-HRP route (color online).

发光试剂或共反应剂. PSi的电化学发光经历活化、增强和衰落过程, 并且处于不同表面化学环境的PSi会有不同的电化学发光动力学, 即PSi的电化学发光过程会受到吸附在其表面化学物质的影响. 油脂会阻碍PSi表面电化学发光反应的发生, 导致活化过程的延迟; TNT是典型的吸电子物质, 会导致PSi电化学发光的淬灭. 根据上述机理建立的基于PSi电化学发光手印成像技术, 能够对皮脂手印和含有TNT的潜在手印进行成像, 这项技术有望拓展到化学传感器阵列和分子成像领域.

4 基于扫描电化学探针的手印显现技术

4.1 基于扫描电化学显微镜的手印显现技术

扫描电化学显微镜(scanning electrochemical microscopy, SECM)是一种在超微电极和扫描隧道显微镜基础上发展而来的基于电化学原理工作的扫描探针显微镜^[41,42], 利用SECM能够在亚微米尺度上现场测量基底的表面形貌, 也可以在较高的空间分辨率下研究表面电化学过程, 还能通过各种作用于基底的电化学反应实现表面微加工^[43-45]. 常见的SECM装置结构如图8(a)所示, 主要包括三大模块: 电化学装置(电化学池、探针、对电极、参比电极、基底、双恒电位仪

图 7 电化学发光酶联免疫分析显现汗潜手印所选择的的目标物: (a) 人汗腺抗菌肽(dermcidin), (b) 表皮生长因子(EGF)和(c)溶菌酶(lysozyme); 单酶法显出的汗潜手印, 目标物分别为: (a') dermcidin, (b') EGF和(c') lysozyme; 多酶法显出的汗潜手印, 目标物分别为: (a'') dermcidin, (b'') EGF和(c'') lysozyme^[39] (网络版彩图)

Figure 7 Target analytes for the development of eccrine fingerprints using ECLIA methods: (a) dermcidin, (b) EGF and (c) lysozyme; Development of eccrine fingerprints using a single-HRP route for the detection of (a') dermcidin, (b') EGF and (c') lysozyme; Development of eccrine fingerprints using a multiple-HRP route for the detection of (a'') dermcidin, (b'') EGF and (c'') lysozyme [39] (color online).

和电位编程器), 用来控制探针在三维方向上精确移动的压电控制器和压电位置控制器, 以及用来收集和分析数据的计算机. SECM的分辨率主要取决于探针的尺寸、形状以及探针-基底的间距, 因此, 探针是SECM的核心部件, 大多数SECM测试选用超微圆盘电极作为探针.

扫描电化学显微镜具有多种操作模式, 包括反馈模式、收集模式、穿透模式、离子转移模式、平衡扰动模式、电位检测模式等. 在此仅介绍在手印显现中

图8 扫描电化学显微镜的仪器装置图(a)及其反馈模式的原理示意图(b)

Figure 8 Schematic diagrams of the apparatus (a) and the feedback mode (b) of SECM.

最常使用的反馈模式的原理: 超微电极作为工作电极, 控制针尖相对于参比电极的电位, 测量针尖与对电极之间的极化电流。如图8(b)所示, 以电极和基底浸入含有还原性物质R的电解液为例, 在针尖上施加足够正的电位, R发生氧化生成物质O, 针尖上的稳态扩散电流记为 $i_{T,\infty}$, 反应速率由R向针尖的扩散所控制。当针尖逐渐接近基底至二者距离(d)大约为几个电极半径时, 针尖上的电流 i_T 会随着基底性质的不同和 d 的改变而发生改变。首先R到针尖的扩散受到基底表面阻碍, 会使 i_T 降低, 而当基底是导体且扩散到基底上的O可以重新还原成R, 结果是R到针尖的流量增大使 i_T 增加, 即 $i_T > i_{T,\infty}$, 称为“正反馈”, 此时 d 越小则 i_T 越大; 反之, 当基底是电绝缘物质时, 针尖上的产物O不能在基底表面还原成R, 同时R从本体溶液向针尖的扩散受到基底阻碍, 使 i_T 减小, 即 $i_T < i_{T,\infty}$, 称为“负反馈”, 此时 d 越小则 i_T 越小。当探针在基底上方沿 x - y 平面扫描(以恒定高度 z 逐行扫描)时, 探针上的法拉第电流 i_T 会随着基底的起伏和性质变化而发生相应变化, 通过记录 i_T 就可以得到基底的形貌以及电化学活性分布等信息。2007年, Zhang等^[46]最先将扫描电化学显微镜引入手印显现领

域。随后, 一系列关于扫描电化学显微镜显现潜在手印的研究论文^[47-54]和阶段性成果的综述^[55,56]相继发表。

4.1.1 SECM显现银染和苯醌标记的蛋白手印

由于SECM可用于聚偏氟乙烯(PVDF, 蛋白质印迹法中常用的固相支持物)基底表面银染蛋白的成像^[57], 在此基础上, Zhang等^[46]利用SECM成功显出Gallyas银染法处理过的蛋白手印, 原理如图9(a)所示。探针在基底上方以恒定高度沿 x - y 平面扫描时, 基底保持开路电位、针尖电位保持0.8 V vs. Ag QRE, 该电位下电解液中的氧化还原中介体 IrCl_6^{3-} 能够在探针表面氧化生成 IrCl_6^{2-} , 产生法拉第电流, 当探针位于银染蛋白区域(乳突纹线)上方时, 探针表面生成的部分 IrCl_6^{2-} 可按式(5)反应, 被单质银还原成 IrCl_6^{3-} :

该过程使探针上的法拉第电流增加(正反馈); 当探针位于背景区域上方时则不能发生式(5)所示的反应过程, 导致探针上的法拉第电流减小(负反馈)。通过记录扫描过程中探针上的法拉第电流强度, 然后将电流强度变化转换成灰度值即可实现银染蛋白手印的成像, 从图9(a)的插图可以看出, SECM显现灵敏度非常高, 能够清晰地显出汗孔等三级特征。

苯醌可以与蛋白手印中含巯基的蛋白(R-SH)发生迈克尔加成反应从而标记到手印物质上^[57], 产物为苯醌-蛋白加合物(quinone-protein adduct)和氢醌-蛋白加合物(hydroquinone-protein adduct)的混合物。此外, 过量的苯醌可以使氢醌-蛋白加合物完全转化为苯醌-蛋白加合物, 即最终产物中只存在苯醌-蛋白加合物。根据上述反应过程, Cortés-Salazar等^[48]提出了利用SECM显现苯醌标记蛋白手印的两种模式——基于氢醌-蛋白加合物氧化的显现模式和基于苯醌-蛋白加合物还原的显现模式, 由于氢醌容易被空气中的 O_2 氧化为苯醌, 因此第一种模式手印显现效果并不理想。这里主要介绍第二种模式, 原理如图9(b)所示, SECM测试时以 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 作为氧化还原中介体, 基底保持开路电位、针尖电位保持-0.2 V vs. Ag QRE, 该电位下电解液中的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 能够在探针表面还原生成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 产生法拉第电流, 当针尖位于苯醌标记蛋白区域(乳突纹线)上方时, 探针表面生成的部分 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 可以被苯醌氧化成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 该过程使探针上的法拉第电流增加(正反馈); 当针尖位于背景区域上方时, 则不能发生

图9 SECM显现银染(a)和苯醌(b)标记的蛋白手印的原理示意图, 插图为显出手印图像的局部放大图(网络版彩图)

Figure 9 Schematic diagrams illustrating the principles of fingerprint development using SECM: (a) silver stained fingerprints and (b) benzoquinone tagged fingerprints. Insets show enlarged views of developed fingerprints (color online).

上述氧化过程, 导致探针上的法拉第电流减小(负反馈), 成像结果如图9(b)的插图所示, 显现灵敏度与SECM显现银染蛋白手印接近。

4.1.2 SECM增强其他方法显出的手印

1989年, Saunders^[58]提出了用于显现潜在手印的多重金属沉积(multimetal deposition, MMD)法。MMD法主要包括两个步骤: 第一步是将遗留有潜在手印的客体浸入胶体金, 胶体金颗粒可以与手印物质中的蛋白质、多肽等分子中带有正电荷的基团发生静电吸附, 使乳突纹线区域呈现淡灰色, 此时与背景区域的反差并不明显; 第二步是将以上客体浸入显影液(硝酸银/对苯二酚水溶液)中, 吸附在手印物质上的金颗粒能够催化显影液中的 Ag^+ 还原成Ag, 成为单质银的成核位点, 使乳突纹线区域由淡灰色变为黑色, 进一步增大与背景区域的反差, 进而显出潜在手印。使用

MMD法显出手印后, 手印物质表面会形成一层银单质(第一步形成的金颗粒被包裹在内), 其化学状态与银染处理后的蛋白手印相似。在SECM显现银染蛋白手印的基础上, Zhang等^[47]发现, 如果潜在手印经MMD法显现后纹线与背景的反差不够明显, 可以使用SECM进一步增强显出手印的对比度。如图10(a)所示, 采用的测试体系和实验参数与SECM显现银染蛋白手印时相同。插图为SECM增强MMD法显出手印的局部放大图, 深色部分为乳突纹线区域, 浅色部分为背景区域。

真空金属镀膜(vacuum metal deposition, VMD)法在20世纪60年代末开始用于手印显现, 传统VMD法显现潜在手印的过程包括金和锌的两步真空气相沉积, 该方法对塑料、玻璃等非渗透性客体表面潜在手印的显现效果较好^[59], 具有很高的显现灵敏度, 并可以与“502”胶熏显法等手印显现方法联用。但是, 相较单一颜色客体表面的手印, VMD法显出的复杂颜色客体表面手印的辨识度会差很多。Zhang等^[51]对传统的VMD法进行了改进, 将显现过程简化为一个步骤, 即通过真空中沉积Al掺杂的ZnO(Al:ZnO)薄膜可直接显出手印。利用SECM对选定区域进行增强成像, 原理如图10(b)所示, 选取的氧化还原中介体为FcMeOH, 基底保持开路电位、针尖电位保持0.3 V vs. Ag QRE, 该电位下电解液中的FcMeOH能够在针尖表面氧化生成 FcMeOH^+ , 产生法拉第电流。当针尖位于背景区域(Al:ZnO薄膜)上方时, 电极表面产生的部分 FcMeOH^+ 可在导电的Al:ZnO薄膜上还原成FcMeOH, 使探针上的法拉第电流增加(正反馈); 当针尖位于乳突纹线区域上方时, 则不能发生上述过程, 导致探针上的法拉第电流减小(负反馈)。插图是根据反馈电流信号得到的成像结果, 深色部分对应乳突纹线区域, 浅色部分对应背景区域, 从而将VMD法显出的“反相”手印转换成手印分析中更常见的“正相”。此外, 由于完全根据反馈电流强度成像, 也就避免了复杂背景的干扰。

氰基丙烯酸酯胶粘剂熏显法(cyanoacrylate fuming), 也常被称作“502”胶熏显法, 在20世纪70年代开始用于手印显现, 是一种适用于非渗透性客体和半渗透性客体的手印显现技术。“502”胶挥发出的蒸气在手印物质引发下发生聚合反应, 在乳突纹线区域形成白色聚合物, 使手印显出。Momotenko等^[52]设计了一种新型的推拉探针(push-pull probe), 以金基底表面经

图 10 SECM增强MMD法(a)和VMD法(b)显出手印的原理示意图, 插图入手印增强图像的局部放大图(网络版彩图)

Figure 10 The principles of fingerprint enhancement using SECM: fingerprints developed by (a) MMD methods and (b) VMD methods. Insets show enlarged views of enhanced fingerprints (color online).

“502”胶熏显法显出的手印为研究对象, 将基于该探针工作的SECM与基质辅助激光解吸电离质谱(matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry, MALDI-MS)联用, 实现了手印的电化学增强成像和手印中特定化学成分的同步检测, 充分挖掘了手印的形貌和化学信息。

4.1.3 SECM免标记手印检测与成像

如上节所述, SECM对VMD法显出手印增强成像的基本原理是利用背景区域与乳突纹线区域导电性质的差异, 即背景区域沉积的Al:ZnO薄膜能导电而乳突纹线区域的手印物质不导电, 所以金属表面皮脂手印与VMD法显出手印的表面电化学环境相似, Qin等^[50]利用相同的SECM测试体系研究了铂、金、银、铜和不锈钢表面皮脂手印的免标记成像, 进一步拓展了SECM在手印显现中的应用范围。

利用血手印中含有的高铁血色原(hemichrome), Tian等^[54]实现了SECM对血手印的免标记检测和图像

采集。选取PVDF作为基底, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 作为氧化还原中介体, 测试时基底保持开路电位、针尖电位保持 $-0.4 \text{ V vs. Ag QRE}$, 在该电位下, 电解液中的 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 能够在针尖表面还原生成 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, 产生法拉第电流, 当针尖位于乳突纹线区域上方时, 电极表面产生的部分 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 可被高铁血色原氧化成 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 使探针上的法拉第电流增加(正反馈); 当针尖位于背景区域上方时, 则不能发生上述氧化过程, 导致探针上的法拉第电流减小(负反馈), 进而实现血手印免标记成像。该方法灵敏度非常高, 即使血液被稀释1000倍后形成的潜血手印仍能被检测出来。此外, 该方法还可以对PVDF膜提取到的玻璃、纸币上的血手印进行成像。

4.2 基于扫描开尔文探针显微镜的手印显现技术

开尔文探针技术最早由Kelvin^[60]于1898年提出, 它是一种测量真空或空气中金属表面电子逸出功(表面功函)的方法^[61-65]。开尔文探针可在距金属表面一定距离的位置通过探针的振动来测定金属表面自由能, 因此开尔文探针技术也称为振动电容技术, 它可以无损地检测金属或半导体表面的电位分布, 还能与多种其他电化学及表面分析技术联用, 为金属表面状态研究提供更为丰富的信息。目前, 基于开尔文探针的测试技术已在大气腐蚀、非接触检测金属表面状态等诸多领域得到了广泛的应用。如图11所示, 扫描开尔文探针显微镜(scanning Kelvin probe microscope, SKPM)主要由振动探针、环境室、微操作器、锁相放大器、计算机等组成。SKPM探针的工作模式为半接触式, 采用二次扫描技术可以获取到样品表面形貌和表面电位差等信息^[66]。

2001年, Williams等^[67]将SKPM用于铁、锌、黄铜、紫铜等金属表面潜在手印的显现, 原理如下: 很多金属在潮湿空气中会自发地形成厚度为纳米级到微米级的钝化膜, 而一些侵蚀性离子如 Cl^- 会破坏钝化膜, 并通过形成可溶性金属氯化物激活金属表面。对于有手印遗留的金属客体, 手印物质中的无机盐(NaCl 、 KCl 等)能使乳突纹线区域的金属表面去钝化, 比背景区域金属的表面电位降低200 mV以上, 利用这两个区域存在的电位差异, 通过SKPM对金属表面电位进行扫描成像, 即可显现出金属客体表面的潜在手印。SKPM显现潜在手印的灵敏度很高, 能够显出金属

图 11 扫描开尔文探针显微镜的仪器装置图

Figure 11 Schematic diagrams of SKPM apparatus.

表面遗留一个月以上的手印, 甚至能够显出金属表面被漆膜覆盖或被高温灼烧过的手印. 该工作开创了基于SKPM显现潜在手印的研究方向.

在上述研究基础上, Williams等^[68,69]通过改进测试参数提高成像灵敏度, 进一步挖掘了SKPM显现金属表面潜在手印的潜力, 开展了以下4个方面的研究: (1) SKPM显现金属表面油潜与汗潜手印, 结果表明, SKPM显出汗潜手印的图像对比度较油潜手印更高; (2) SKPM显现金属表面被擦拭过的潜在手印, 如果潜在手印在金属表面遗留时间超过1 h, 即使后来被擦除破坏, SKPM仍能有效显出原来的手印; (3) SKPM显现被烟尘熏染遮盖后金属表面油潜与汗潜手印, 由于烟尘中含有大量能导电的碳, 会影响被覆盖金属表面的电位分布, 此时油潜手印显现效果受烟尘遮盖影响较小; (4) SKPM显现非平面金属客体表面的潜在手印, 由于开尔文探针电流的谐波畸变与探针-样品间的距离有关, 可以使用SKPM直接扫描金属样品的表面形貌, 然后再根据形貌信息进行手印成像, 黄铜弹壳属于涉枪现场常见的非平面金属客体, 采用图12(a)中的旋转微操作器进行SKPM扫描, 选定区域的显现效果如图12(b)和(b')所示, 而实际经常遇到的是击发后的弹壳, 装弹时遗留的手印在发射过程中易被高温和摩擦破坏, 传统方法难以显现, 而SKPM显现成功率可达80%, 代表性结果如图12(c)和(c')所示. 由这些实验结果可以看出, 在处理金属客体表面的疑难手印时, SKPM具有非常高的成像灵敏度, 能够成功显出多种极端条件下的潜在手印, 展现出强大的手印成像能力.

以上研究都是使用SKPM直接显现金属表面的潜在手印, Dafydd等^[70]研究表明, SKPM还能与VMD法

图 12 (a) SKPM测试弹壳时使用的旋转微操作器; (b) .45口径子弹击发后在弹壳上遗留手印; (b') SKPM显出(b)图中选定区域的手印图像; (c) 9 mm口径子弹击发前在弹壳上遗留手印, 击发后使用SKPM测试; (c') SKPM显出(c)图中选定区域的手印图像^[68,69] (网络版彩图)

Figure 12 (a) SKPM sample holder arrangement used to scan cartridge cases; (b) latent fingerprints deposited on a post-fired 0.45 inch caliber cartridge case; (b') the image of a selected region in (b) developed by SKPM; (c) a fired 9 mm short caliber casing bearing a latent fingerprint before firing; (c') the image of a selected region in (c) developed by SKPM ^[68,69] (color online).

结合使用, 从而增强VMD法显出的手印. 本质上SKPM是一种测量电位的仪器, 显出手印图像的对比度取决于乳突纹线区域与背景区域表面电位 E_{kp} 的差值, 如果通过VMD法在背景区域沉积另一种金属来增大该差值, 就能提高手印成像的对比度. SKPM测量的电位 E_{kp} 与自然腐蚀电位 E_{corr} 有关($E_{kp}=E_{corr}+C$, 其中 C 为常数), 因此需要选择与金属客体 E_{corr} 值相差较大的另一种金属作为VMD沉积物, 实验表明, VMD在作为SKPM增强成像前的预处理环节时, 使用银蒸镀源处理非贵金属客体、金-锌蒸镀源处理贵金属客体的效果较好.

5 总结与展望

基于电化学方法的手印显现技术是将传统手印显现原理与电化学方法相结合而衍生出的一种手印显现新技术, 根据使用电化学方法种类的不同, 可分为基于电化学沉积的手印显现技术、基于电化学发光的手印显现技术和基于扫描电化学探针的手印显现技术, 下面分别就这三类基于电化学方法的手印显现技术进行总结与展望.

(1) 基于电化学沉积的手印显现技术. 根据沉积材料的化学属性, 主要介绍了通过电沉积金属薄膜材料、电致变色薄膜材料或其他材料(石墨烯、ZnO-CuO)显现潜在手印的研究. 这类方法所需仪器简单、显现灵敏度高, 电致变色体系成像可调, 在显现金属客体表面油潜手印方面最具应用前景.

(2) 基于电化学发光的手印显现技术. 根据显现手印时选取的电化学发光体系, 主要介绍了基于空间选择性电化学发光反应的手印显现、基于电化学发光酶联免疫分析的手印显现以及基于多孔硅电化学发光的手印成像等方面的研究. 这类方法具有灵敏度高、反应可控、成像快速的特点, 为手印显现与成像提供了新的方法和思路, 但也存在一些问题. 例如, 电化学发光强度低, 并且会随着反应的进行而衰减, 对图像采集设备要求较高; 一些体系中高成本、非常规电极的使用也增加了应用推广的难度, 因此这类方法在实用性上还有待进一步提高.

(3) 基于扫描电化学探针的手印显现技术. 根据扫描电化学探针显微镜的种类, 主要介绍了基于扫描电化学显微镜的手印显现技术和基于扫描开尔文探针显

微镜的手印显现技术. 这类方法在显现手印时都是非接触式的, 不会对手印造成物理破坏, 并且成像信号的产生和采集也未改变手印物质的化学成分, 因而属于无损的手印成像技术. 但由于成像方式是采用逐点逐行扫描, 显现手印所需时间较长, 因此, 如何加快手印成像速度是需要设法解决的问题.

从以上分类总结与展望可以看出, 近年来, 基于电化学方法的手印显现技术研究进展显著, 但总体而言, 该领域仍存在一些需要完善的方面: 首先, 大多数电化学显现技术能够显出手印的三级特征, 但目前缺乏对电化学显出三级特征的定性和定量评价; 其次, 将电化学显现技术与其他技术(如光谱、质谱等)联用, 可同时获得手印的形貌和化学信息, 该方向仍需更多尝试; 再次, 手印物质中经常包含非常重要的生物物证——DNA, 电化学显现过程是否影响DNA检测, 同样是亟待求证的研究方向. 综上所述, 基于电化学方法的手印显现技术在新兴手印显现技术研究中已占有一席之地, 随着上述问题的逐步解决, 这类技术在法庭科学尤其是手印显现领域必将获得更加广阔的应用空间.

参考文献

- 1 Faulds H. *Nature*, 1880, 22: 605
- 2 Herschel WJ. *Nature*, 1880, 23: 76
- 3 Hazarika P, Russell DA. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 3524–3531
- 4 Sodhi GS, Kaur J. *Forensic Sci Int*, 2001, 120: 172–176
- 5 Jelly R, Patton ELT, Lennard C, Lewis SW, Lim KF. *Anal Chim Acta*, 2009, 652: 128–142
- 6 Becue A, Moret S, Champod C, Margot P. *Biotechnic Histochem*, 2011, 86: 140–160
- 7 Bumbrah GS. *Egypt J Forensic Sci*, 2017, 7: 4
- 8 Xu L, Zhang C, He Y, Su B. *Sci China Chem*, 2015, 58: 1090–1096
- 9 He Y, Xu L, Zhu Y, Wei Q, Zhang M, Su B. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 12609–12612
- 10 Lee J, Pyo M, Lee S, Kim J, Ra M, Kim WY, Park BJ, Lee CW, Kim JM. *Nat Commun*, 2014, 5: 3736
- 11 Liang K, Carbonell C, Styles MJ, Ricco R, Cui J, Richardson JJ, MasPOCH D, Caruso F, Falcato P. *Adv Mater*, 2015, 27: 7293–7298
- 12 Shan X, Patel U, Wang S, Iglesias R, Tao N. *Science*, 2010, 327: 1363–1366
- 13 Yuan C, Li M, Wang M, Zhang L. *Dyes Pigments*, 2018, 153: 18–25
- 14 Zhi X, Yuan C, Li M, Zheng Y, Wang S, Wang L. *Chin J Anal Chem*, 2019, 47: 281–287 (in Chinese) [智晓晨, 袁传军, 李明, 郑雨桐, 王首智, 王路宁. 分析化学, 2019, 47: 281–287]
- 15 Yuan C, Li M, Wang M, Zhang X, Yin Z, Song K, Zhang Z. *Chem Eng J*, 2020, 383: 123076
- 16 Qin G, Zhang M, Zhang Y, Zhu Y, Liu S, Wu W, Zhang X. *J Electroanal Chem*, 2013, 693: 122–126
- 17 Zhang M, Yu X, Qin G, Zhu Y, Wang M, Wei Q, Zhang Y, Zhang X. *Sci China Chem*, 2015, 58: 1200–1205
- 18 Zhang Y, Zhang M, Wei Q, Gao Y, Guo L, Zhang X. *Electrochim Acta*, 2016, 211: 437–444
- 19 Qin G, Zhang MQ, Zhang Y, Zhu Y, Liu SL, Wu WJ, Zhang XJ. *Chin Chem Lett*, 2013, 24: 173–176

- 20 Ding P, Song G, Zhou J, Song Q. *Dyes Pigments*, 2015, 120: 169–174
- 21 Bersellini C, Garofano L, Giannetto M, Lusardi F, Mori G. *J Forensic Sci*, 2001, 46: 15060J
- 22 Beresford AL, Hillman AR. *Anal Chem*, 2010, 82: 483–486
- 23 Beresford AL, Brown RM, Hillman AR, Bond JW. *J Forensic Sci*, 2012, 57: 93–102
- 24 Brown RM, Hillman AR. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 8653–8661
- 25 Brown RM, Ryder KS, Fullarton C, Skoda M, Dalglish RM, Watkins EB, Beebe C, Barker R, Glidle A, Hillman AR. *Faraday Discuss*, 2013, 164: 391–410
- 26 Sapstead RM, Corden N, Robert Hillman A. *Electrochim Acta*, 2015, 162: 119–128
- 27 Zhang M, Zhu Y, Yu X, Liu S, Wang M, Wei Q, Hu X, Tang Q, Zhao Y, Zhang X. *Electroanalysis*, 2014, 26: 209–215
- 28 Zhang Y, Yu X, Zhang X, Zhang M. *Chemistry*, 2016, 79: 739–743 (in Chinese) [张扬, 于溪, 张学记, 张美芹. 化学通报, 2016, 79: 739–743]
- 29 Richter MM. *Chem Rev*, 2004, 104: 3003–3036
- 30 Miao W. *Chem Rev*, 2008, 108: 2506–2553
- 31 Hu L, Xu G. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 3275–3304
- 32 Zhang Z, Du P, Pu G, Wei L, Wu Y, Guo J, Lu X. *Mater Chem Front*, 2019, 3: 2246–2257
- 33 Liu Y, Guo W, Su B. *Chin Chem Lett*, 2019, 30: 1593–1599
- 34 Wang Y, Cao Z, Yang Q, Guo W, Su B. *Anal Chim Acta*, 2019, 1074: 1–15
- 35 Xu L, Li Y, Wu S, Liu X, Su B. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 8068–8072
- 36 Xu L, Li Y, He Y, Su B. *Analyst*, 2013, 138: 2357–2362
- 37 Li Y, Xu L, He Y, Su B. *Electrochem Commun*, 2013, 33: 92–95
- 38 Li S, Lu Y, Liu L, Low SS, Su B, Wu J, Zhu L, Li C, Liu Q. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 285: 34–41
- 39 Xu L, Zhou Z, Zhang C, He Y, Su B. *Chem Commun*, 2014, 50: 9097–9100
- 40 Tan J, Xu L, Li T, Su B, Wu J. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 9822–9826
- 41 Liu HY, Fan FRF, Lin CW, Bard AJ. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 3838–3839
- 42 Bard AJ, Fan FRF, Kwak J, Lev O. *Anal Chem*, 1989, 61: 132–138
- 43 Polcari D, Dauphin-Ducharme P, Mauzeroll J. *Chem Rev*, 2016, 116: 13234–13278
- 44 Izquierdo J, Knittel P, Kranz C. *Anal Bioanal Chem*, 2018, 410: 307–324
- 45 Wain AJ. *Electrochem Commun*, 2014, 46: 9–12
- 46 Zhang M, Girault HH. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 1778–1782
- 47 Zhang M, Becue A, Prudent M, Champod C, Girault HH. *Chem Commun*, 2007, 3948
- 48 Cortés-Salazar F, Busnel JM, Li F, Girault HH. *J Electroanal Chem*, 2009, 635: 69–74
- 49 Cortes-Salazar F, Momotenko D, Girault HH, Lesch A, Wittstock G. *Anal Chem*, 2011, 83: 1493–1499
- 50 Qin G, Zhang M, Zhang T, Zhang Y, McIntosh M, Li X, Zhang X. *Electroanalysis*, 2012, 24: 1027–1032
- 51 Zhang M, Qin G, Zuo Y, Zhang T, Zhang Y, Su L, Qiu H, Zhang X. *Electrochim Acta*, 2012, 78: 412–416
- 52 Momotenko D, Qiao L, Cortés-Salazar F, Lesch A, Wittstock G, Girault HH. *Anal Chem*, 2012, 84: 6630–6637
- 53 Wang W, Liu Z, Bao Y, Guan Y, Niu L, Zhang G. *Chin J Anal Chem*, 2018, 46: 342–347 (in Chinese) [王伟, 刘振邦, 包宇, 关怡然, 牛利, 张国玉. 分析化学, 2018, 46: 342–347]
- 54 Tian L, Wang X, Zhao L, Shi M, Wang H, Zhang X, Zhang M. *Electrochem Commun*, 2019, 102: 89–93
- 55 Cortes-Salazar F, Zhang M, Becue A, Busnel JM, Prudent M, Champod C, Girault HH. *CHIMIA*, 2009, 63: 580
- 56 Zhang M, Girault HH. *Analyst*, 2009, 134: 25–30
- 57 Carano M, Lion N, Abid JP, Girault HH. *Electrochem Commun*, 2004, 6: 1217–1221
- 58 Saunders G. International Association for Identification. In: *74th Annual Educational Conference of the International Association for Identification*. Pensacola, 1989
- 59 Jones N, Stoilovic M, Lennard C, Roux C. *Forensic Sci Int*, 2001, 115: 73–88
- 60 Kelvin L. *London Edinburgh Dublin Philos Mag J Sci*, 1898, 46: 82–120
- 61 Zisman WA. *Rev Sci Instrum*, 1932, 3: 367–370
- 62 Craig PP, Radeka V. *Rev Sci Instruments*, 1970, 41: 258–264

- 63 Besocke K, Berger S. *Rev Sci Instruments*, 1976, 47: 840–842
- 64 Stratmann M. *Corrosion Sci*, 1987, 27: 869–872
- 65 Stratmann M, Streckel H. *Corrosion Sci*, 1990, 30: 681–696
- 66 Melitz W, Shen J, Kummel AC, Lee S. *Surf Sci Rep*, 2011, 66: 1–27
- 67 Williams G, Neil McMurray H, Worsley DA. *J Forensic Sci*, 2001, 46: 15103J
- 68 Williams G, McMurray N. *Forensic Sci Int*, 2007, 167: 102–109
- 69 Williams G, McMurray N. *ECS Trans*, 2008, 11: 9–16
- 70 Dafydd H, Williams G, Bleay S. *J Forensic Sci*, 2014, 59: 211–218

Research progress in the latent fingerprint development based on electrochemical methods

Chuanjun Yuan^{1,2*}, Ming Li^{1,2}, Jianrui Sun^{3,4}, Tianchun Lin⁵, Meng Wang^{1,2}, Zihang Yin¹, Xiaochen Zhi¹

¹ Department of Trace Examination, Criminal Investigation Police University of China, Shenyang 110035, China

² Key Laboratory of Impression Evidence Examination and Identification Technology, Ministry of Public Security, Shenyang 110035, China

³ State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

⁴ School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130022, China

⁵ Huadu District Branch, Guangzhou Municipal Public Security Bureau, Guangzhou 510810, China

*Corresponding author (email: yuancj11@mails.jlu.edu.cn)

Abstract: Latent fingerprints are very important trace evidences that are usually found at crime scenes. Certain development methods are essential to make them visible before the fingerprint identification. With the rapid progress in fingerprint development techniques, related studies gradually expand from forensic science to multidisciplinary fields. In recent years, fingerprint development techniques based on electrochemical methods have attracted great attention. In this paper, research progress in this subject, including the fingerprint development using the electrochemical deposition, electrochemiluminescence and scanning electrochemical microscopy, are reviewed. Meanwhile, the challenges and trends in this field are also analyzed and proposed to provide a useful guidance to researchers.

Keywords: electrodeposition, electrochemiluminescence, electrochemical probe, latent fingerprint, forensic science

doi: [10.1360/SSC-2019-0157](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0157)