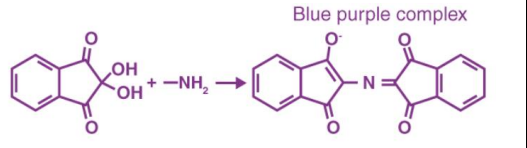
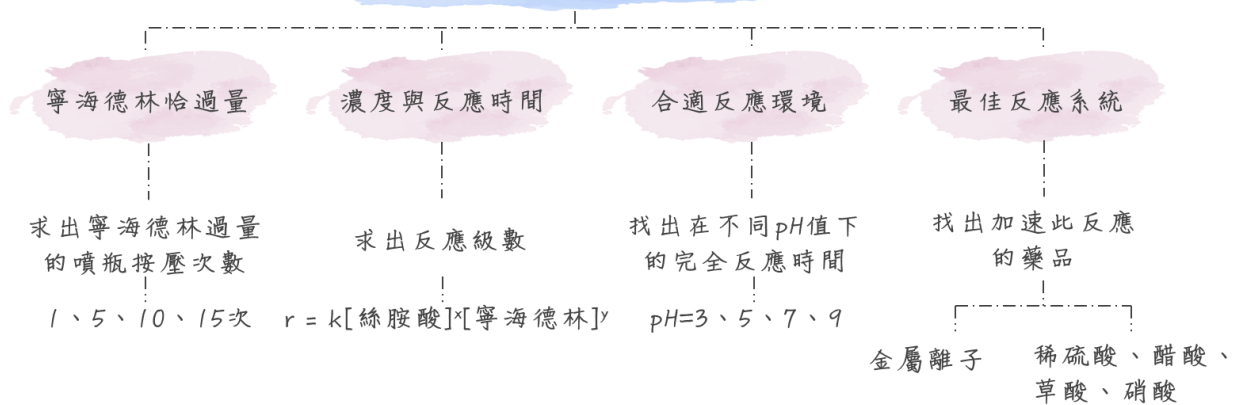


題目名稱：指紋鑑識長見識
一、摘要：
<p>本實驗聚焦在寧海德林與絲胺酸之反應，我們透過實驗裝置改良及平均灰度的測量將顯色反應定量化，接著我們發現 pH=5、50°C 時，反應速度到達最快。最後我們添加不同的酸測量顯色反應速率：草酸=醋酸>硝酸>稀硫酸，而發現配位酸具有催化效果，因此，透過 pH 值、溫度、添加適當的酸，有助催化顯色反應，達到節能並節約藥品的目標。</p>
二、探究題目與動機
<p>在學校探究與實作課程中，我們曾探討指紋顯現的明顯程度與所受力量大小的相關性，但，實驗結束後，我們總會剩下過多的寧海德林溶液。儘管我們嘗試控制與計算我們的使用量，仍容易有所剩餘。另外，一般製程中，寧海德寧溶液噴上紙張後需在約 60 °C 下烘烤 10 分鐘，我們偶然發現烘烤後的指紋顯現，隨時間經過仍會緩慢變深。可見傳統製程 (60 °C、10 分鐘) 並未完全反應。因此，我們思考著是否有辦法能藉由一些較經濟的方式降低寧海德林溶液的用量。另外尋找毒性低的催化劑，以促進反應速率，如此可降低反應溫度，也可在容易辨識的指紋深度下減少寧海德林用量。</p>
三、探究目的與假設
<p>寧海德林與胺基酸反應，是鑑識科學上一種常用於刑事現場，檢測潛伏指紋的方法，由於胺基酸不易揮發，與纖維素間的引力大，因此，反應所生成的藍紫色產物 (羅曼紫) 也就容易在紙張上保存。</p>

<p>圖一：寧海德林與胺基酸反應產生羅曼紫</p>
<p>目的：</p>
<p>一、透過製程的調整達到減少寧海德林等藥品的過度浪費。</p>
<p>二、找出寧海德林適合的反應環境 (環境酸鹼值)：</p>
<p>探討不同酸鹼環境下，寧海德林與胺基酸反應完全反應的時間——將寧海德林與不同酸鹼度的胺基酸水溶液反應，透過 RGB 值轉換為灰度值，定量分析其完全反應到達的時間。</p>
<p>三、找出寧海德林適合的催化劑：</p>
<p>我們試著找出能增加反應速率的催化劑，以達到加快反應速率，降低烘烤溫度與時間的目的，查閱文獻後得知寧海德林能與α-胺基酸結合，經由一系列反應後產生藍紫色的物質如(圖一)。</p>
<p>因此假設：加入氧化性酸或金屬離子，可能加快圖一中脫醛的步驟，進而加速反應的進行。</p>
四、探究方法與驗證步驟
<p>一、分析方式</p>
<p>(一) 製作樣本。</p>
<p>(二) 以樣區法原理在樣本上以三角形取樣。</p>
<p>(三) 透過「數位測色計」分析樣本之 RGB 值。</p>
<p>(四) 以 $Gray = R*0.299 + G*0.587 + B*0.114$ 將數值轉換為灰階。</p>

指紋鑑識長見識



二、 胺基酸的定量測定

(一) 手指指紋

原先我們是用手指指紋，但其組成複雜，容易影響實驗。

(二) 印章模擬

而後我們篆刻一個「王」字型的印章，想減少變因並模擬特徵點，但仍無法定量。

(三) 微量滴管

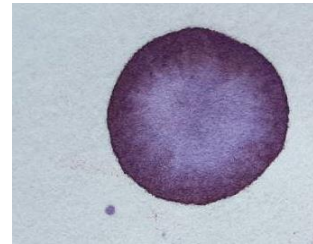
我們最後決定使用微量滴管來計算絲胺酸的消耗量，且在濾紙上 $10\mu\text{l}$ 的量所擴散而成的圓，與拇指指紋的大小相近，恰好便於分析且不會過度浪費。



圖二：手指指紋



圖三：王字印章

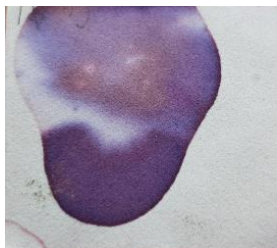


圖四：微量滴管

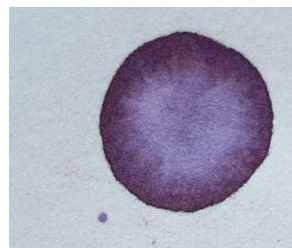
三、 取樣方式探討

(一) 紙張材質選擇

原先我們採取圖畫紙，但，圖畫紙的吸水效果不佳，易受風使樣本散開，導致每個樣本顏色深淺相差甚遠。因此，在經過嘗試之後，我們決定採用濾紙。



圖五：圖畫紙樣本

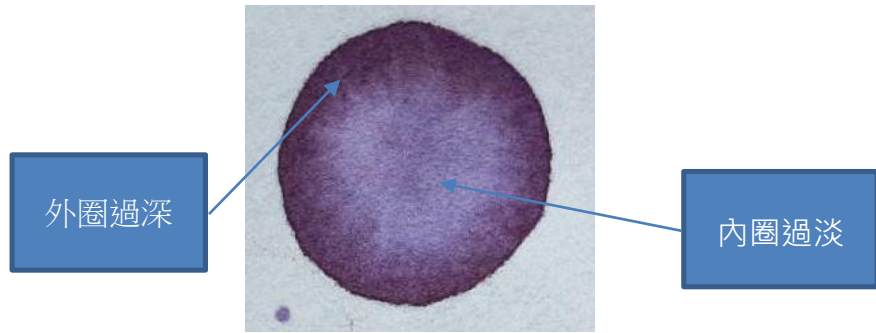


圖六：濾紙樣本

(二) 取樣點選取

在觀察樣本之後，我們發現，樣本雖然大致均勻，但在邊緣處及圓心會因較深或較淺，因

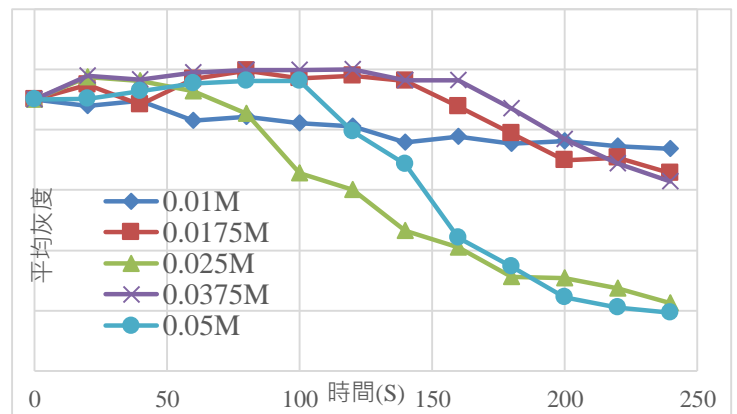
此，為求準確度（忽略極端值），我們將取樣點分布在兩個同心圓的中間（半徑約為 0.9cm 的樣本，我們取離圓心 0.5cm 處）。



圖七：取樣解說

四、濃度與顯色速率之探討

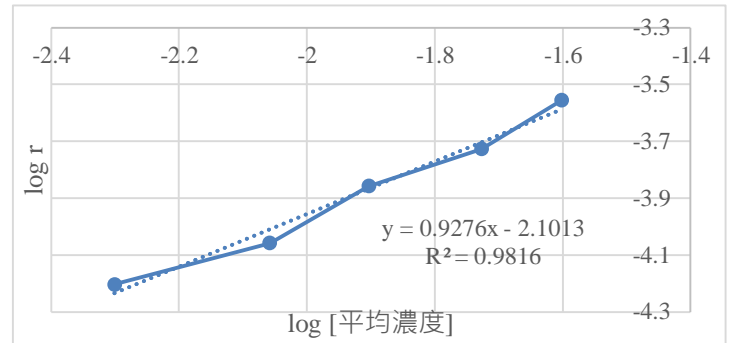
從圖八中可以看到，濃度不同使得反應產生羅曼紫的時間與深淺產生改變，大致來說，濃度越高，從未反應到反應足夠深度的時間愈短（灰度下降的趨勢越陡）。



圖八：各濃度之平均灰度與時間關係圖

五、絲胺酸之反應級數

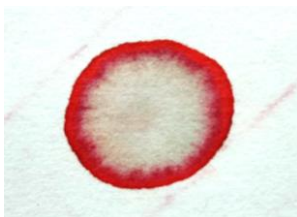
從 $r = k[\text{絲胺酸}]^x[\text{寧海德林}]^y$ ，我們同取 \log ，推測出所繪製的 $\log r - \log [\text{平均濃度}]$ 圖內 $y = 0.9276x - 2.1013$ 的趨勢線斜率 (0.9276) 即是此反應中胺基酸之反應級數。同時我們比較文獻中絲胺酸反應級數 (一級)，與我們求出的 0.9276，數值大致相同，也證明我們的分析方式可行。



圖九：log r-log [平均濃度]關係圖

六、金屬離子對於顯色之探討

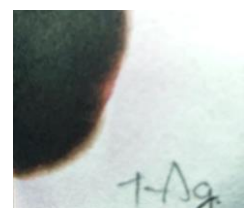
原先我們設想加入金屬離子可加速脫醛，進而加速反應，然而，我們發現顯色的改變：加入鋅離子呈現螢光顯色，刑事上亦常用其搭配雷射光觀察潛伏指紋；加入銅離子成血紅色；加入銀離子呈棕褐色。



圖十：鋅離子螢光顯色

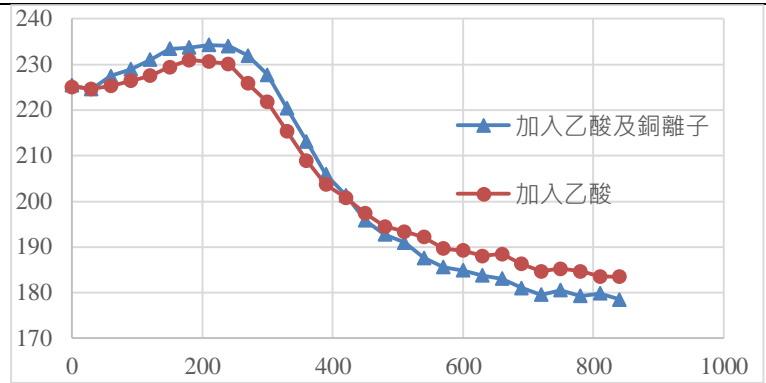


圖十一：銅離子血紅顯色



圖十二：銀離子棕褐顯色

從圖十三我們發現加入硫酸銅粉末之後並沒有加快反應，因此，也就證實銅離子僅有顯色的影響，而無法有效地加速反應進行。

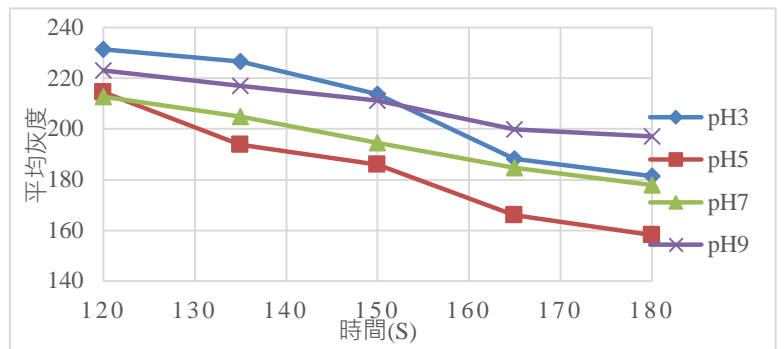


圖十三：加入金屬離子對反應的影響

七、寧海德林與酸鹼性絲胺酸溶液反應

當發現金屬離子無法有效加速之後，我們採取第二種方式：改變反應環境。

從圖十三中，可以發現，在 120 到 180 秒的區間，pH 5 的灰度值明顯低於另外三者（較深），因此，我們推論在 pH=5 時，寧海德林與胺基酸反應可以較快抵達可供辨識的成色。

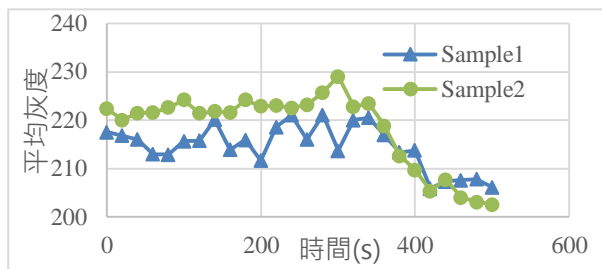


圖十四：不同 pH 值下平均灰度與時間關係圖

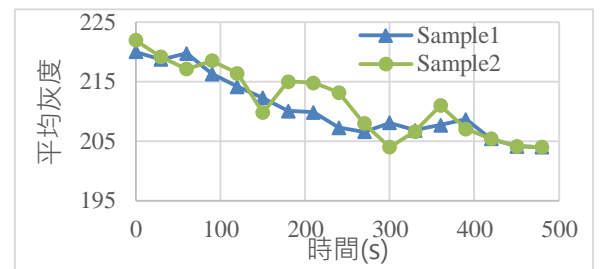
八、不同種類的酸對寧海德林與絲胺酸反應的影響

發現酸性環境可加速反應後，我們想試不同酸對反應的影響，選稀硫酸是因為他僅提供氫離子；選硝酸是想藉由他的氧化性加速脫醛；草酸因還原性作為硝酸的對照組；醋酸則容易取得。

(一) 不同溫度下加入 0.1M 稀硫酸對反應之影響

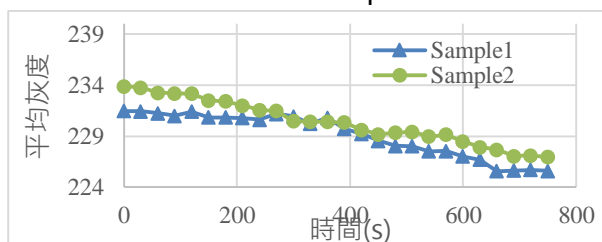


圖十五：35°C 加入稀硫酸之灰度時間關係圖

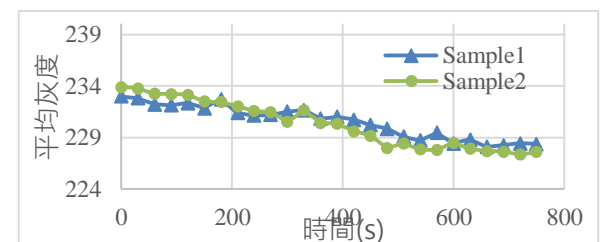


圖十六：50°C 加入稀硫酸之灰度時間關係圖

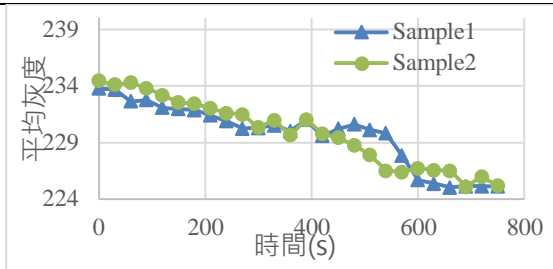
(二) 35°C 下加入 0.1M 酸使 pH=5



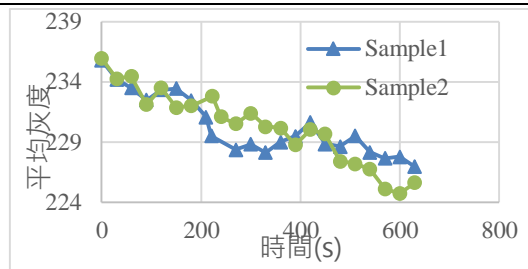
圖十七：平均灰度對時間關係圖（稀硫酸）



圖十八：平均灰度對時間關係圖（草酸）



圖十九：平均灰度對時間關係圖（醋酸）

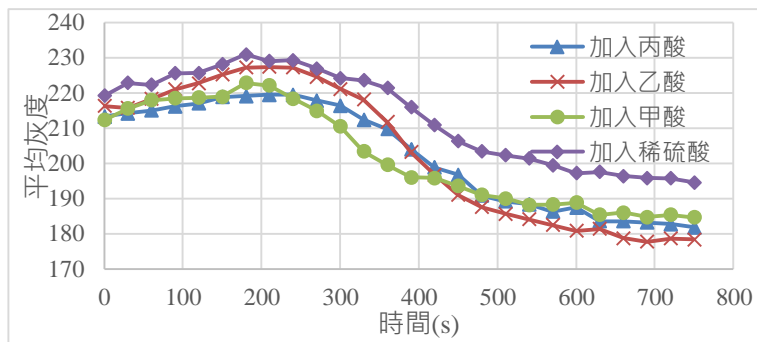


圖二十：平均灰度對時間關係圖（硝酸）

從實驗結果我們可以發現，溫度愈高反應速度越快，同時在加入酸後，完全反應的時間可以縮短，反應速率大約為加入醋酸=草酸 > 硝酸 > 稀硫酸，由於醋酸、草酸都具有配位效果，我們推測這些酸的加速顯色效果大約為配位酸 > 氧化酸 > 僅提供氫離子。

九、不同碳數的酸對寧海德林與絲胺酸反應的影響

在知道乙酸與草酸可以加速反應進行後，我們想要探討碳數的不同是否會影響配位能力，並改變反應時間，但，從圖二十一中我們可以發現，碳數不同（C1~C3）並不影響配位能力。

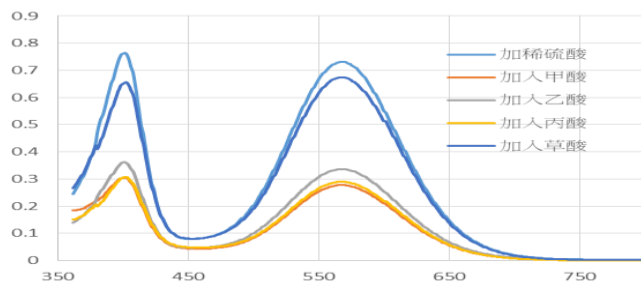


圖二十一：不同碳數的酸之平均灰度對時間關係圖

十、生成物測定

(一) 吸收峰檢測

從圖二十二中，我們發現加入酸後，生成物吸收峰皆在 401nm 與 568nm，證明並未產生新的生成物，也驗證配位酸與氧化酸具有催化效果。查閱資料後德之 401nm 為過量之寧海德林，因此 568nm 即為羅曼紫之吸收峰。



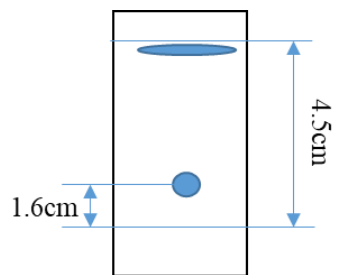
圖二十二：加入各種酸之吸收光譜

(二) 生成物之層析

從圖二十二中我們發現樣品為混合物，因此我們想透過層析，探討純化及分離過量之寧海德林。

表一：層析之各樣本比較

編號	樣本	展開液配方 (比例)			X 點位置 (cm)	Y 點位置 (cm)
		正己烷	乙酸乙酯	乙醇		
A	寧海德林	1	2	0	--	4.5
B	純化前	1	2	0	1.6	4.5
C	純化後	0	1	1	4.4	--
D		0	2	1	4.4	--



圖二十三：層析法之樣本示意圖

我們發現樣本 A 中，寧海德林與展開液（正己烷與乙酸乙酯 2:1）的親和力極佳，而樣本 B 中，

在與 A 相同的比例裡，多了一個位置點，因此，在 C、D 中，我們透過原先的展開液，先純化樣本，發現數據點只剩一點。因此，我們推論原先兩點一為過量之寧海德林，另一為羅曼紫，後來，我們在展開液中加入乙醇，也發現乙醇與羅曼紫的親和力極佳。

五、結論與生活應用

一、避免藥品的過度浪費

- (一) 在 0.05M 的胺基酸溶液 10 μ l 的情況下按壓 10 下可使寧海德林達到恰過量。
- (二) 微量滴管可使樣本容易觀察，且大小約等於手指指紋。

二、濃度與反應級數

- (一) 隨著絲胺酸溶液的濃度越大，羅曼紫的濃度也隨之增加 (灰度值越小)。且顯色速率越快 (灰度值-時間之斜率越陡)
- (二) 透過 $r = k[\text{絲胺酸}]^x[\text{寧海德林}]^y$ 可求出此反應的絲胺酸級數約為一級。

三、酸鹼環境對反應的影響

比較不同環境：pH3、pH5、pH7、pH9 可以發現在酸性下 (pH=3 及 5) 反應較為快速。

四、酸的種類對反應的影響

與不同酸反應之後，顯色速率：草酸=醋酸 > 硝酸 > 稀硫酸，而我們推論：配位酸 > 氧化性酸 > 僅提供氫離子的酸。

五、生成物測定

- (一) 從吸收峰值可以發現加入酸後生成物與原先相同，驗證了酸的催化效果。
- (二) 由吸收峰值我們得知樣本一為過量之寧海德林，另一為羅曼紫，可藉由層析法驗證並分離，加入乙醇有助於羅曼紫展開。

六、配方建議

相較於原先寧海德林噴灑在沾附手指指紋的紙上，放入 60 $^{\circ}$ C 的烤箱需烘烤 10 多分鐘才能完全顯色，在絲胺酸水溶液添加草酸或醋酸至 pH=5 後，於接近室溫的 35 $^{\circ}$ C，可在 8 分鐘左右便達到和之前相同的顯色效果。如此一來，可減少加熱至過高溫度的能源消耗。

七、未來展望

在未來，我們也想在實際的手指指紋中，透過這樣的配方進行實作。

參考資料

https://byjus.com/chemistry/ninhydrin-test/?fbclid=IwAR0pHwCchH9gjviWBT3WTIBZN7Oall46edO5dQlhN_RVi5RV4uqnXP19XHYY

凌永健、雷秀玲 (2012)。奈米材料及質譜成像於潛伏指紋鑑識。科儀新知，33 (4)，54-58

林均沛 (2016)。用化學看「鑑」真相—化學與鑑識科學，2020 年 10 月 1 日，取自 <https://www.shs.edu.tw/works/essay/2016/10/2016101220435718.pdf>

Naser Zaeri (June 20th 2011). Minutiae-based Fingerprint Extraction and Recognition, Biometrics, Jucheng Yang, IntechOpen, DOI: 10.5772/17527. Available from <https://www.intechopen.com/books/biometrics/minutiae-based-fingerprint-extraction-and-recognition>