

纳米 CdS/PAMAM G5.0 显现胶带粘面油潜指纹应用

杨瑞琴^{*,1} 周庆颖¹ 王元凤¹ 靳玉娟²

(¹ 中国人民公安大学刑事科学技术系, 北京 100038)

(² 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 利用傅立叶红外光谱检测了聚酰胺-胺(PAMAM)G5.0 显现液与油酸反应机理, 以相对峰高比来观察不同反应条件下的反应情况, 确定在 120 °C 下反应 2~3 h 较好。以这种复合纳米材料为显现液, 对犯罪现场 3 种常见胶带粘面上的油潜指纹进行显现, 透明胶带上油潜指纹在 420 nm 下拍照, 黑色电工胶带上油潜指纹在 365 nm 下拍照可得到很好的图像效果。将该显现材料的显现效果与现在常用罗丹明 6G 显现液的显现效果进行横向比较, 以考察 CdS/PAMAM G5.0 在显现胶带粘面上油潜指纹方面起到的作用。CdS/PAMAM G5.0 显现法同现有方法相比, 对于常见胶带粘面上的油潜指纹具有理想的显现效果, 其荧光强度、选择性吸附性能非常优异; 长时间浸显后背景吸附小, 与指纹纹线的反差大; 指纹纹线流畅, 显现细节特征能力强, 其中对陈旧油潜指纹也有比较理想的显现效果; 可以通过室光反射和紫外可见荧光两种形式成像, 适用范围更广。一系列实验证明, CdS/PAMAM G5.0 可以有效显出常见胶带粘面上的油潜指纹。

关键词: 潜指纹显现; 纳米 CdS/PAMAM G5.0 溶液; 荧光

中图分类号: O614.24²; O471.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1874-06

Nano Meter CdS/PAMAM G5.0 for Developing Oil Latent Fingerprints on Adhesive Side of Common Tapes

YANG Rui-Qin^{*,1} ZHOU Qing-Ying¹ WANG Yuan-Feng¹ JIN Yu-Juan²

(¹Department of Forensic Science, Chinese Peoples Public Security University, Beijing 100038)

(²School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract: Amidation reaction between PAMAM and oleic acid was explored by FTIR spectroscopy. The reacting processes under different conditions were monitored by the relative ratio of peak height. The reaction was efficient at 120 °C within 2~3 h. The oil latent fingerprints on the adhesive side of three different type tapes were developed by CdS/PAMAM G5.0. Good image can be obtained under irradiation of 420 nm for transparent tape, and under irradiation of 365 nm for black electric tape. Compared with the effect of ordinary intensifier Rhodamine6G usually used in practice, the effect of CdS/PAMAM G5.0 is better. It has excellent performance in such aspect as fluorescence intensity, selective adsorption and less background staining after long time developing process. The fingerprint ridge is clear and legible to show the detailed characteristics. This developer also has quite satisfactory effect on old oil latent fingerprints. Two types of imaging modes could be used. It can be concluded that CdS/PAMAM G5.0 is an effective developer of oil latent fingerprints on the adhesive side of tapes.

Key words: latent fingerprint development; CdS/PAMAM dendrimer nanocomposite; fluorescence

收稿日期: 2008-06-19。收修改稿日期: 2008-08-06。

十一五科技支撑计划(No.2007BAK26B08)、霍英东教育基金(No.111092)、北京科技新星计划(No.2006B64)、院士基金项目(No.LG027-2)、北京市教育委员会共建项目资助项目。

*通讯联系人。E-mail: rvyang66@yahoo.com.cn

第一作者: 杨瑞琴, 女, 37 岁, 教授; 研究方向: 刑事技术。

0 引言

指纹是刑事案件中最常见和最有价值的物证之一。有效地发现和提取现场遗留指纹,是正确识别和鉴定指纹以至于最终认定犯罪分子的必要条件。但近 20 多年来,指纹显现技术的研究处于瓶颈状态,严重制约了指纹鉴定的发展。纳米半导体材料的研究和开发已成为世界各国高技术领域研究的热点,最近报道,利用修饰后的可溶性纳米晶在生物技术领域中可用于生物标记和 DNA 检测技术^[1]。因此这种将纳米晶在生物技术领域的应用为指纹显现提供了良好的启示,表明纳米晶技术应用于指纹检测是很有意义的而且是可行的。利用纳米晶自身的发光现象,检测结合指纹残留物后的纳米晶发出的光,从而得到清晰的指纹图像^[2]。Menzel 等^[3-5]于 1999 年率先开始了这方面的研究,但仅局限于尝试性的工作,主要应用复合纳米材料的甲醇水溶液体系。该体系对潜指纹残留物有部分溶解,且易造成指纹纹线模糊的现象,国内这方面研究还未见报道。

CdS 半导体纳米晶是典型的 II-VI 半导体,具有量子尺寸效应和表面效应,因而展现出独特的物理和化学特性,具有优良的光谱特征和光化学稳定性,对于发光材料和生物分子探针具有潜在的应用前景^[6-8]。PAMAM 树形分子是近十多年来才发展起来的一种新型高分子材料,它是通过逐步控制,重复反应得到的一系列分子量不断增长的结构类似的化合物。随着反应的重复进行,其向四周辐射生长,最终形成具有内部空腔和大量分支的球形结构^[9]。PAMAM 树形分子独特的结构为纳米 CdS 的制备以及与指纹物质的结合提供了天然的条件:(1)分子内存在的纳米空腔可以封装 CdS 金属粒子,将其尺寸控制在 10 nm 以下,由此制得的纳米 CdS 粒子具有优越的荧光性能;(2)外层分布的大量官能团不仅使其具备良好的水溶性,而且可识别指纹物质并与其中的有效成分发生化学反应而将纳米 CdS 粒子标记其上。

CdS/PAMAM G5.0 能够通过调节其半径,发出不同颜色的光。这样的荧光性能有利于在显现指印时消除背景杂色、背景荧光和激发光源的干扰,便于选择滤色镜,从而检测出清晰明亮的纹线;CdS/PAMAM G5.0 的荧光寿命长,一般可持续长达数十纳秒 (20~50 ns),比普通荧光染料寿命高 1~2 个数量级,最高可达毫秒级。这种性质对于使用时间分辨成像技术获得无背景干扰的荧光信号非常有意义。同

时,其抗光漂白能力强,光学信号稳定,这种抗光漂白的高度光稳定性非常有利于对显现后的潜指纹进行成像固定^[11,12]。本文考察 CdS/PAMAM G5.0 对犯罪现场 3 种常见胶带粘面上的油潜指纹显现能力,并探讨了显现原理。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

纳米 CdS/PAMAM G5.0 溶液 (北京理工大学提供),高分辨电子显微镜(HRTEM)JEM-2010 型(日本 HITACH 公司),荧光分光光度计 F-2500 型(日本 HITACH 公司)。警眼 F-400 多波段光源(北京龙昊警用七彩有限公司生产)、Nikon D80 单反数码相机、Nikon 60 mm 微距镜头、Y005 型黄色滤光片(大自然牌)、“502”指纹熏显柜(公安部物证鉴定中心生产)、黄色封箱胶带、黑色电工胶带、无色透明胶带,翻拍架、培养皿、烧杯、镊子。

1.2 纳米 CdS/PAMAM G5.0 配制

该纳米复合材料水体系溶液由北京理工大学提供,具体合成步骤如下:首先配置 PAMAM G5.0 水溶液 500 mL,加入一定量的乙酸镉,将乙酸镉同 PAMAM G5.0 之间的物质的量浓度比控制在 20 以内,室温下搅拌反应 48 h,使 Cd^{2+} 与树形分子充分配位,然后用稀盐酸将 pH 值调为 7,加入等物质的量的硫化钠,搅拌反应 1 h 制得 CdS/PAMAM G5.0 的水体系纳米复合材料(乙酸镉同 PAMAM G5.0 之间的物质的量浓度比 $R=20$),用棕色瓶盛装。

1.3 样本制作

所有指纹样本均采集自同一志愿者。在捺印之前,志愿者在流水下使用肥皂洗 3 遍手,自然晾干后擦蹭额头或鼻翼数次,分别在 3 种金属和 3 种胶带粘面上捺印,从而获得两类客体上的油潜指纹样本。

1.4 显现方法

将样本胶带粘面朝上置入盛有 CdS/PAMAM G5.0 显现液的培养皿中浸泡,经过一段时间,用镊子将胶带夹出,在纯净水中漂洗 5~10 s 后放置于干净的载玻片上,自然晾干;将晾干后的指纹在暗室内用多波段光源照射,选择合适的波长激发,用数码相机对指纹进行拍照固定。

2 结果与讨论

2.1 CdS/PAMAM G5.0 显现指纹的原理

指纹捺印后,留在客体表面的残留物质较少,约

为 0.1 mg, 其物质组成如下表所示, 其中 99% 为水分, 会迅速蒸发掉。在剩余的物质中, 约 80% 为无机成分, 如氯化钠、氯化钾等, 它们对指印显现价值较低; 其余的有机物成分, 如油脂、氨基酸、维他命等, 很多显现方法都是利用这些微量的残余物质。其中油脂的酯基和羧基与 CdS/PAMAM G5.0 外围的 -NH_2 结合, 利用该纳米复合材料的光致发光现象, 检测标记到指纹物质上的纳米材料所发出的荧光, 从而得到清晰的指纹图像。具体的反应过程如图所示:

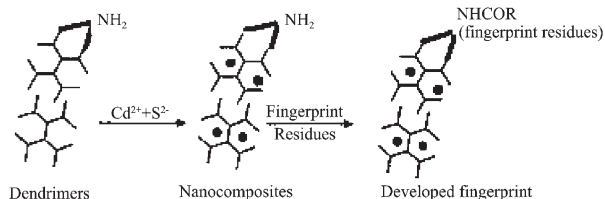


图 1 CdS/PAMAM 显现潜指纹示意图

Fig.1 Scheme of the combination of fingerprint residues with CdS/PAMAM

实验选择油酸同 PAMAM G5.0 两种物质, 使其在反应 120 °C 烘箱中反应 6 h, 并通过红外光谱监测反应前后物质红外光谱图的变化情况, 见图 2, 由图可见 5.0 代 PAMAM 光谱中, 3455 cm^{-1} 为酰胺 N-H 伸缩振动谱带; 2953 和 2829 cm^{-1} 两个较明显的吸收峰是饱和 C-H 伸缩振动谱带, 1701~1733 cm^{-1} 范围内无 C=O 吸收, 由于 5.0 代 PAMAM 内部有许多酰胺键, 因此在 1645、1550、182~1250 cm^{-1} 仍然能够看见酰胺特征吸收带, 1468 cm^{-1} 则是 $\text{CH}_3\text{-C}$ 逆对称变角振动, 1406 cm^{-1} 是脂肪胺 C-N 伸缩振动。

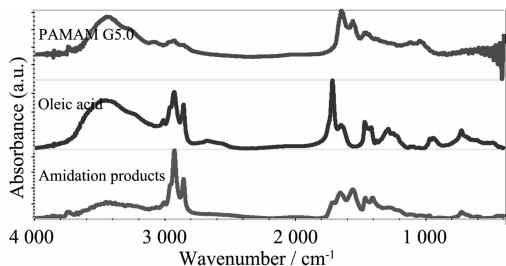


图 2 PAMAM G5.0 与油酸的反应物及产物红外光谱图

Fig.2 IR spectra of reagent and amidation reaction products from PAMAM G5.0 and oleic acid

随着反应进行, 油酸羧基吸收以及 5.0 代 PAMAM 中脂肪胺 C-N 伸缩振动均呈相对递减状态; 羟基 C-H 伸缩振动吸收强度相对稳定。因此, 选用相对峰高比 $H_{1703/2919}$ 来确定胺解反应的进程, 见图 3。

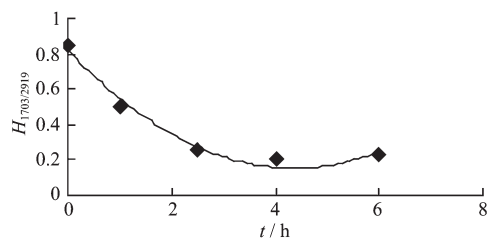


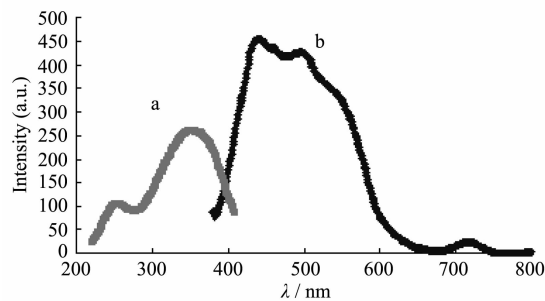
图 3 120 °C 下相对峰高比 $H_{1703/2919}$ 与加热时间关系曲线

Fig.3 Relationship between $H_{1703/2919}$ and heating time at 120 °C

考察了 120 °C 条件下, 相对峰高比 $H_{1703/2919}$ 的变化情况。图 3 所示为相对峰高比 $H_{1703/2919}$ 与反应时间之间的关系曲线, 我们可以看到该反应前 2~3 h 内, 反应速度较高, 相对峰高比 $H_{1703/2919}$ 变化幅度大; 随着反应的逐渐进行, 相对峰高比 $H_{1703/2919}$ 强度变化逐渐趋于平缓, 反应进入平衡状态。因此, 可以考虑将 120 °C 条件下反应 2~3 h 作为整代树形分子同脂肪酸反应的最佳条件。

2.2 荧光光谱分析

图 4 中的 a、b 分别为浓度为 $10^{-3}/10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdS/PAMAM G5.0 纳米复合材料的激发光谱及发射光谱。由图可知, 该材料激发光谱范围较宽, 主要集中在长波紫外区, 激发光谱峰位于 365 nm 附近。不同的溶剂体系, 激发光谱峰位置不尽相同。该纳米复合材料荧光强度高, 可以发出蓝色和红色两种荧光, 其中蓝色荧光为 CdS 发射光谱特征荧光峰, 相对强度较大; 红色荧光相对强度较小。



a. Excitation spectra; b. Emission spectra

图 4 CdS/PAMAM G5.0 荧光光谱

Fig.4 Fluorescence spectra of CdS/PAMAM G5.0

2.3 透射电镜分析

图 5 为甲醇体系制备的 CdS/PAMAM G5.0 纳米簇的透射电镜照片。可以看出甲醇体系中制得的 CdS 纳米颗粒呈规则球状, 大小均匀, 平均粒径约为 5 nm。

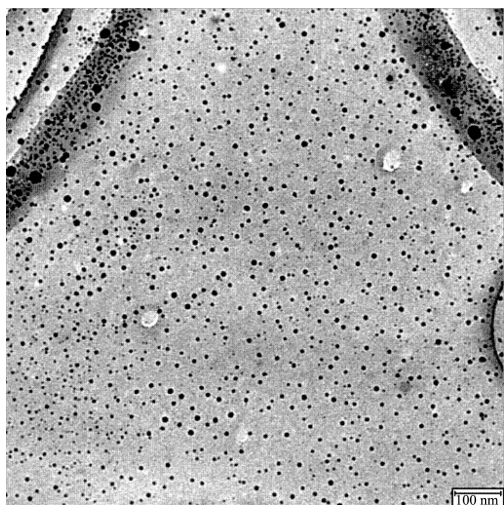
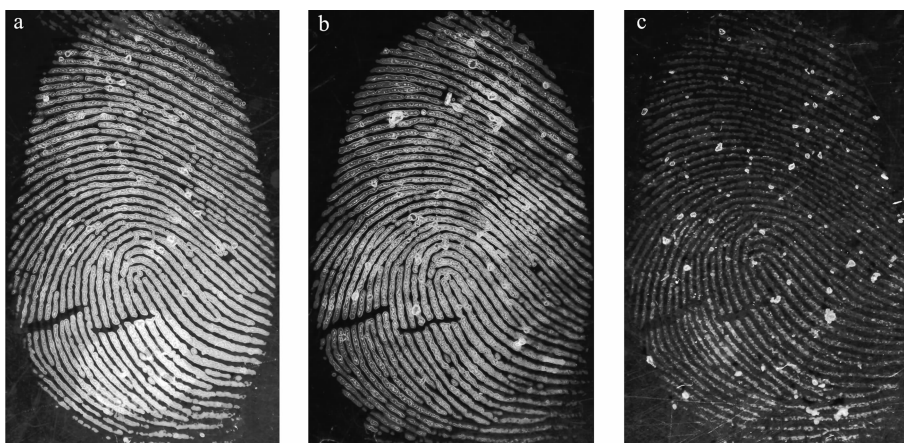


图 5 甲醇体系中 CdS/PAMAM G5.0 透射电镜表征结果

Fig.5 TEM image of CdS/PAMAM G5.0 in methanol

2.4 CdS/PAMAM G5.0 显现 3 种胶带粘面上不同遗留时间段油潜指纹效果

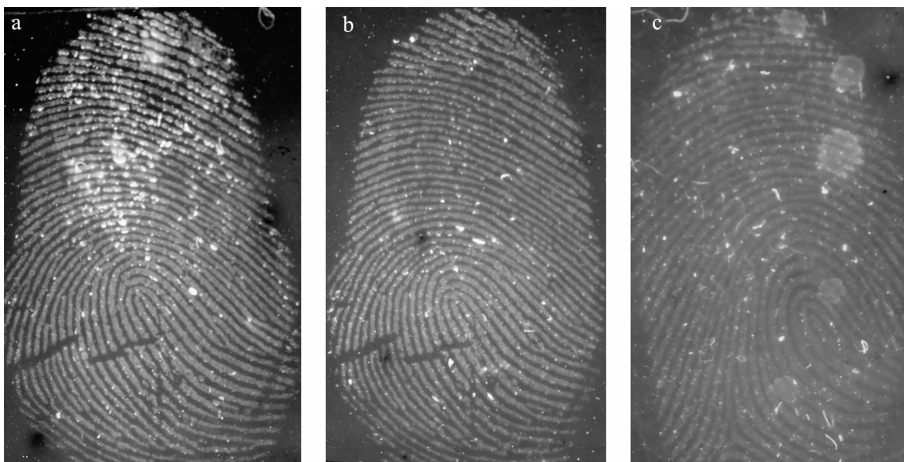
用 CdS/PAMAM G5.0 水体系溶液显现 3 种胶带粘面上的油潜指纹, 均能得到理想的显现效果, 即使遗留时间长达一个月也可得到理想的显现效果。透明胶带上的指纹在 420 nm 波长激发下, 能发出更强的亮紫色偏白光, 与背景反差更加强烈, 成像效果更佳, 见图 6。在 365 nm 波长激发下, 封箱胶带和黑色电工胶带粘面上的指纹都能发出黄色荧光, 荧光强度大, 背景为蓝灰色, 二者反差明显, 30 d 的指纹的显现效果反差稍弱, 与背景形成很好的反差, 成像后纹线清晰、流畅, 细节特征得到很好的反映, 见图 7, 8。实验中还成功显现出遗留时间达 4 个月的黑色电工胶带粘面上的油潜指纹, 见图 9, 说明 CdS/PAMAM G5.0 水体系溶液在显现陈旧指纹方面也有



Fingerprint left time: a: fresh; b: 7 d; c: 30 d

图 6 透明胶带粘面上油潜指纹 CdS/PAMAM G5.0 光致发光显现效果

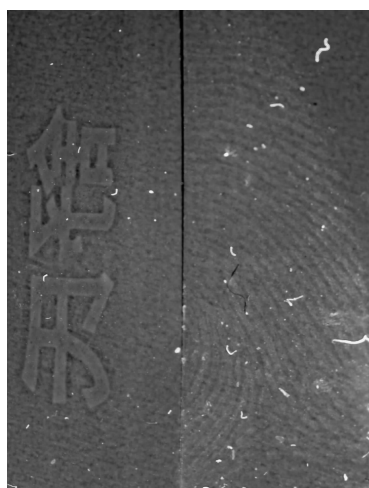
Fig.6 Fingerprints on the stickyside of the tape treated with CdS/PAMAM G5.0



Fingerprint left time: a: fresh; b: 7 d; c: 30 d

图 7 封箱胶带粘面上油潜指纹显现效果

Fig.7 Fingerprints on sealed tape treated with CdS/PAMAM G5.0



Fingerprint left time: a: fresh; b: 7 d; c: 30 d

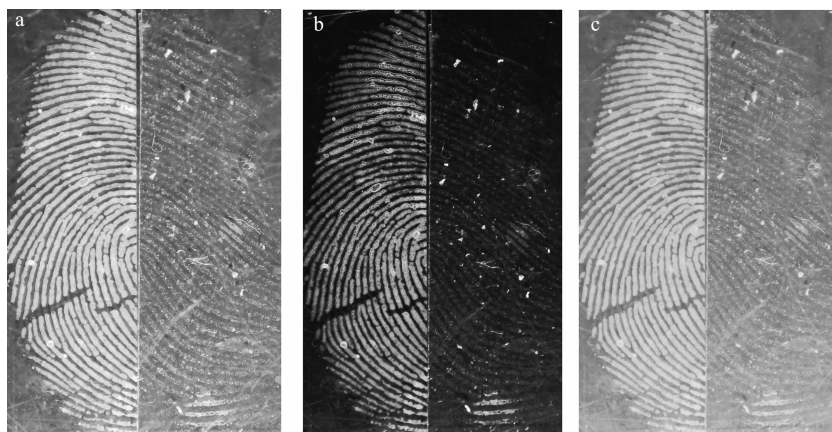
图 8 CdS/PAMAM 显现黑色电工胶带粘面上油潜指纹效果图

Fig.8 Fingerprints on stickyside of black tape treated with CdS/PAMAM

很好的应用前景,这也恰恰突出了该新型材料在潜指纹显现方面的优势。

由于 CdS/PAMAM G5.0 与指纹物质中的酯基与羧基的胺解反应进展缓慢,因此显现时间较长。显现新鲜指纹,需用 6 h;显现 1~2 周的指纹大致需用 8~10 h;显现 1 个月的指纹大致需用 15~18 h;显现 4 个月的指纹,用时 24 h。以上为参考时间,具体操作时可以灵活地控制显现时间,可以中途取出观察后再放入继续浸显,直至获得满意效果。为了更好的观察 CdS/PAMAM G5.0 的显现效果,将常用的荧光显现剂罗丹明 6G 与之相比较进行实验,见图 10、图 11。

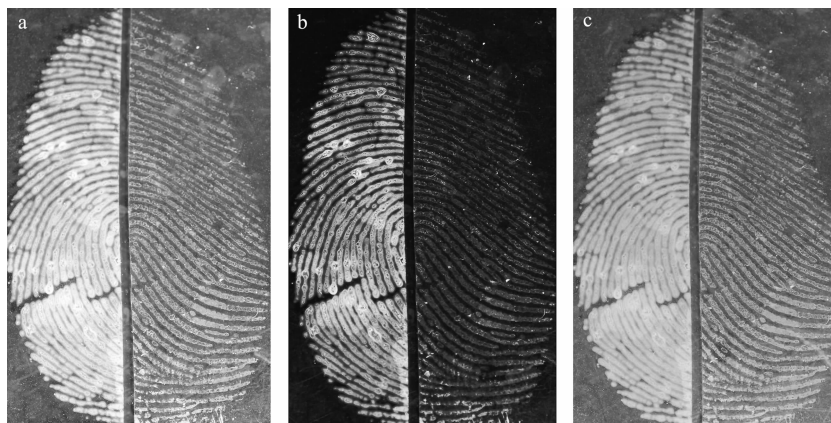
从图中可以看出,未经“502”胶熏显的指纹在自然光、420 nm 和 590 nm 波长激发下,用 CdS/PAMAM G5.0 显现部分的效果均明显比用罗丹明 6G 显现的效果好,纹线清晰,与背景反差明显。经“502”熏显之后的指纹在自然光、在 420 nm 和 590 nm 波



left: untreated; right: treated with CdS/PAMAM G5.0

图 9 CdS/PAMAM G5.0 显现遗留 4 个月的指纹样本图

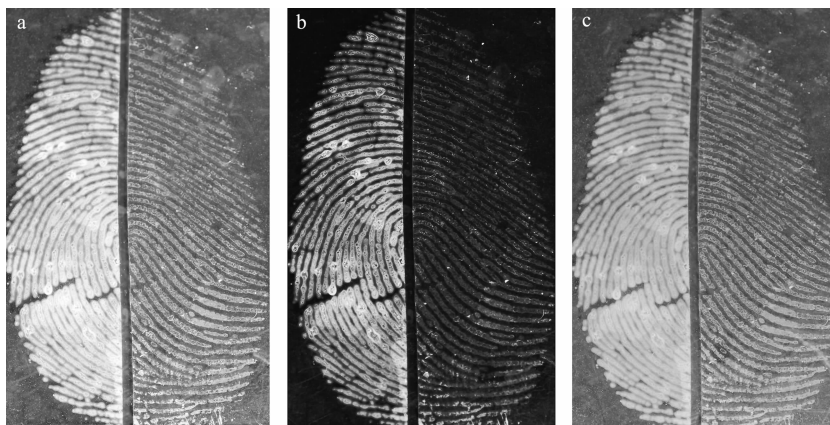
Fig.9 Fingerprint left after 4 months treated with CdS/PAMAM G5.0



Irridiation: a daylight; b under 420 nm; c under 590 nm; Left: Treated by CdS/PAMAM G5.0; Right: Treated by Rhodamine 6G

图 10 CdS/PAMAM G5.0 和罗丹明 6G 显现透明胶带粘面上油潜指纹效果图

Fig.10 Fingerprints on the stickyside of the tape treated with CdS/PAMAM G5.0 and Rhodamine 6G



Irradiation: a daylight; b under 420 nm ;c under 590 nm; Left: Treated by CdS/PAMAM G5.0; Right: Treated by Rhodamine 6G

图 11 CdS/PAMAM G5.0 和罗丹明 6G 显现透明胶带粘面上经“502”胶熏显后的油潜指纹效果图

Fig.11 Enhancement of Fingerprints treated after superglue on the stickyside of the tape treated with CdS/PAMAM G5.0 and Rhodamine 6G

长激发下,用 CdS/PAMAM G5.0 显现部分都出现显现过度现象,指纹纹线过粗,掩盖了部分细节特征;用罗丹明 6G 显现部分加强了显现效果,能够看清纹线,但与背景反差较小。

2.4 显现率统计

在计算显现率时,将清晰完整有纹线、符合鉴定条件的指印设为有纹线指印;有纹线或荧光显示、但不符合鉴定条件的指印设为有荧光指印,显出率(显出率=有荧光指纹/指纹总数)。本实验是在黑色电工胶带粘面上捺印油潜指纹,并间隔 1 d 和 15 d 考察显现效果,每次考察 100 枚指纹样本。结果表明,黑色电工胶带粘面上的油潜指纹被显现率可达 95%。

3 结 论

纳米 CdS/PAMAM G5.0 对常见胶带粘面上的油潜指纹具有理想、稳定的显现效果。它在与指纹残留物质发生化学反应的同时还存在较强的物理吸附作用;CdS/PAMAM G5.0 的荧光强度、选择性吸附性能都非常优异,长时间浸显后胶带粘面的背景吸附小,与指纹纹线的反差大;指纹纹线流畅,显现细节特征能力强,对陈旧的油潜指纹也有比较理想的显现效果;可以通过室光反射和紫外可见荧光两种形式成像,适用范围更广。

参考文献:

- [1] Chan W C W, Nie S M. *Science*, **1998**,**281** (5385):2016~2018
- [2] WANG Yuan-Feng(王元凤), YANG Rui-Qin(杨瑞琴), WANG Yan-Ji(王彦吉). *J. Chinese Peoples Public Security University Science and Technology (Zhongguo Renmin Gong'an Daxue Xuebao Ziran Kexue Ban)*, **2007**,**13**(2):1~5
- [3] Menzel E R. *Fingerprint World*, **2000**,**26**(101):119~123
- [4] Bouldin K K, Menzel E R, Takatsu M, et al. *J. Forensic Science*, **2000**,**45**(6):1239~1242
- [5] Menzel E R, Savoy S M, Ulvick S J, et al. *J. Forensic Science*, **2000**,**45**(3):545~551
- [6] TENG Feng(滕 枫), TANG Ai-Wei(唐爱伟), GAO Yin-Hao(高银浩), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis (Guangpu Xue Yu Guangpu Fenxi)*, **2005**, **25**(5): 651~656
- [7] HE Ke-Qun(何可群), LIU Yan-Li(刘艳丽), SHEN Guo-Li(沈国励), et al. *J. Hunan University(Natural Sciences)*, **2004**, **31**(6):6~8
- [8] XU Rong-Hui(许荣辉), WANG Yong-Xian(汪勇先), XU Wan-Bang(徐万帮), et al. *J. Synthetic Crystals (Rengong Jingti Xuebao)*, **2006**,**35**(5):1007~1011
- [9] CONG Ri-Min(丛日敏), LUO Yun-Jun(罗运军), LI Guo-Ping(李国平), et al. *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2005**, **63**(5):421~426