

# 巯基丁二酸修饰的碲化镉量子点溶液 显现不同客体表面潜指纹

蔡铠阳<sup>a</sup> 杨瑞琴<sup>a\*</sup> 王彦吉<sup>a</sup> 余雪娇<sup>b</sup> 刘建军<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>中国人民公安大学刑事科学技术系 北京 100038; <sup>b</sup>北京化工大学理学院 北京 100029)

**摘 要** 利用具有宽且连续的荧光激发光谱和窄且对称的荧光发射光谱的水溶性巯基丁二酸修饰的碲化镉量子点溶液,成功显现了多种客体表面的潜指纹,且1~3 s即可得到良好效果。该材料成功显现了水浸客体和粘连客体表面的潜指纹,而且在显现连续按捺产生的微弱指纹时展现出了优良的灵敏度。同龙胆紫、罗丹明6G和巯基乙酸修饰的CdTe量子点溶液相比,该溶液拥有更快的显现速度和更好的显现效果。

**关键词** 巯基丁二酸,碲化镉量子点溶液,潜指纹

中图分类号:O613

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)11-1335-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00540

指纹作为一种重要的司法证据,潜指纹的显现方法研究一直是法庭科学领域的热点问题。传统的指纹显现方法主要有普通光学显现法、化学显现法和物理显现法等,这些方法往往存在显现时间长、显现效果不足等缺陷。而量子点溶液作为一种快速、灵敏的显现试剂为解决该难题提供了可能。量子点(Quantum dots, QDs)又称为半导体纳米晶体,是一种由II~VI族(CdTe、CdSe、ZnS等)或III~V族(InP、InAs等)元素组成的纳米晶体<sup>[1-3]</sup>。II~VI族化合物中的碲化镉量子点材料因其具备高效荧光量子产率和优异的发光颜色可调性成为时下的研究热点<sup>[4-5]</sup>。本课题组曾利用巯基乙酸修饰的碲化镉量子点溶液(TGA/CdTe QDs)对潜指纹进行了成功显现,但存在显现时间较长、显现效果尚待改善等缺点,本文利用双配位巯基丁二酸分子修饰的双亲性碲化镉量子点溶液(MSA/CdTe QDs)显现指纹,以期带有更多羧基结合位点的量子点可以提高与手印物质的结合效率,进而缩短显现时间、改善显现效果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

日立F-7000型荧光分光光度计(日本日立公司),Nikon D80型单反数码相机(日本尼康公司),尼康60 mm微距镜头,Y005型黄绿色滤光片,警眼F-400型多波段光源(北京龙昊警用器材有限公司),pHS-25型pH计,培养皿,黄色封箱胶带,黑色电工胶带,透明胶带,铝箔,铁片,不锈钢。

MSA/CdTe量子点溶液( $1.6 \times 10^{-3}$  mol/L,  $\lambda_{em} = 550$  nm, pH = 10.5, 北京化工大学提供),TGA/CdTe量子点溶液( $1.6 \times 10^{-3}$  mol/L,  $\lambda_{em} = 567$  nm, pH = 6, 北京化工大学提供),龙胆紫水溶液(分析纯,质量浓度0.5%),罗丹明6G水溶液(分析纯,质量浓度0.1%),氨水(分析纯,0.1 mol/L),盐酸(分析纯,0.1 mol/L),丁酮(分析纯),无水乙醇(分析纯)。实验用水为娃哈哈纯净水。

### 1.2 潜指纹检材制备和显现流程

将手洗干净,自然晾干,轻触额头后以适当力度捺印指纹检材,检材浸于量子点溶液中所需时间后用清水漂洗,待自然晾干后在暗室中用365 nm紫外光激发,Nikon D80数码相机拍照固定,光圈系数F8,曝光时间3 s。

### 1.3 量子点溶液合成步骤

称取适量NaBH<sub>4</sub>于小锥形瓶中,加入2 mL蒸馏水,再快速加入0.085 g Te粉,水浴70~80℃下反

应 10 ~ 20 min 后,直至黑色 Te 粉溶解,生成 NaHTe 溶液。

称取适量  $\text{CdCl}_2$  溶于蒸馏水中,通  $\text{N}_2$  气搅拌 30 min 之后,滴加 0.24 mL 修饰剂(巯基丁二酸),用 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节溶液 pH 值,继续通  $\text{N}_2$  气剧烈搅拌 30 min,向溶液中快速滴加 NaHTe 溶液,加热回流一定时间,制得 CdTe 量子点溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CdTe 量子点溶液表征

荧光分光光度计测得的巯基丁二酸修饰的碲化镉量子点溶液的荧光光谱数据如图 1A 所示。从图 1A 可以看出,该溶液具有宽且连续的荧光激发光谱( $E_m$ ),便于试验人员根据实际需求选择合适的激发波长,本试验选择 365 nm 紫外光作为激发光源,是因为该波长处有强烈的吸收峰。同时,溶液还具有窄而对称的荧光发射光谱( $E_x$ ),便于使用滤光装置去除背景荧光、获取纯净的可视图像,最佳发射光为波长 550 nm 的绿色荧光还可以有效提高肉眼和相机的感光能力。量子点溶液的透射电镜结果如图 1B 所示。从图 1B 可以看出,量子点粒径尺寸分布均匀,分散性良好。

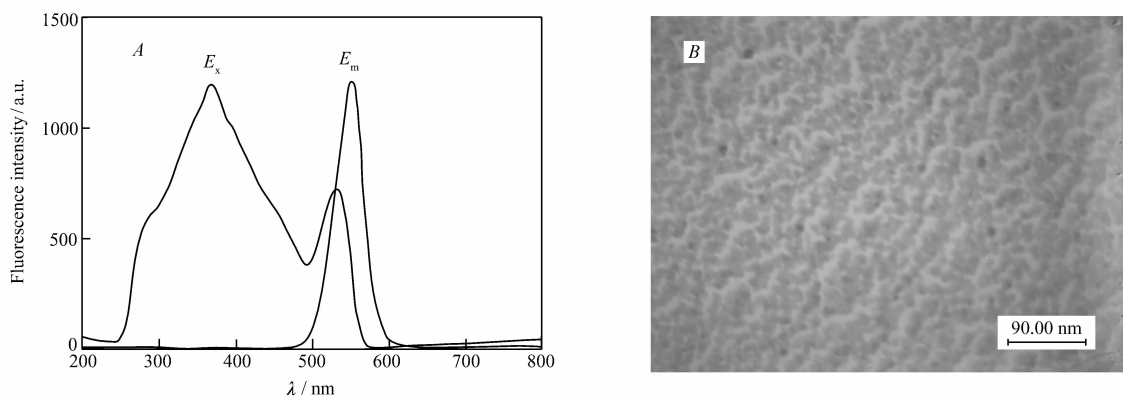


图 1 CdTe 量子点溶液的荧光光谱图和透射电子显微镜照片

Fig. 1 Fluorescence spectra(A) and HRTEM(B) of the MSA modified CdTe QDs

### 2.2 量子点溶液适用的客体表面

指纹承载客体按照渗透性能可分为非渗透、半渗透和渗透性客体,量子点溶液主要适用于显现非渗透和半渗透客体表面的潜指纹,因为渗透性客体的背景吸附作用会产生强烈的荧光干扰,胶带和金属类客体表面潜指纹显现效果如图 2 所示。从图 2 可以看出,胶带和金属类客体上的潜指纹显现效果优异,显现的纹线清晰连贯、细腻流畅、背景反差明显,甚至能够获取龙胆紫染色法等常规显现方法不易得到的汗孔等指纹细节特征,可以为指纹识别提供更为丰富的鉴定信息。玻璃、皮革和塑料等其它常见客体表面的潜指纹,同样得到了较好的显现结果,表明该溶液适用的客体表面范围较为广泛,利于推广普及。

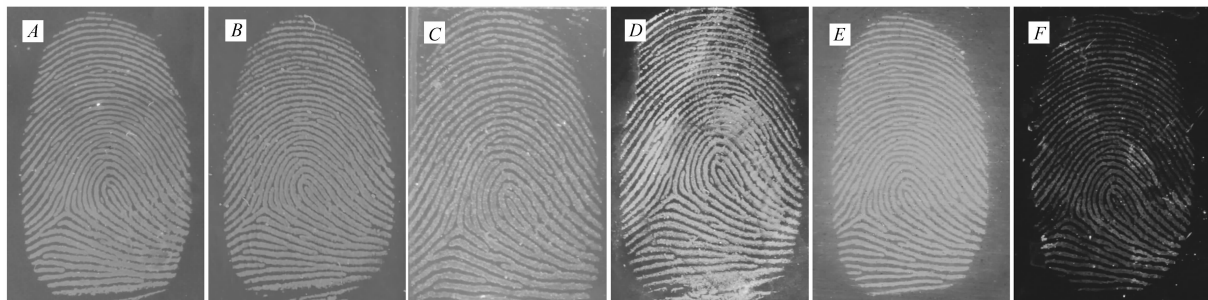


图 2 不同客体表面的潜指纹显现效果

Fig. 2 Fingermarks developed by QDs on various substrates

A. yellow adhesive tape; B. black adhesive tape; C. transparent tape; D. aluminium foil; E. avional sheet; F. stainless steel

2.3 量子点溶液显现水浸客体表面潜指纹

水体浸泡过的指纹检材是指纹显现技术面对的重要难题之一,本文将遗留有潜指纹的不锈钢、锡纸等案发现场常见检材于水中浸泡 48 h 后使用量子点溶液显现,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,水中浸泡 48 h 的指纹检材显现后得到的纹线仍然较清晰连贯,具备较多的细节特征。乳突线上的指纹物质在水体作用下发生缓慢的溶解扩散,造成指纹的乳突线和小梨沟一定程度的粘连,但基本不会影响指纹的后续鉴定。

2.4 量子点指纹显现方法的灵敏度

灵敏度高低是判断指纹显现方法优劣的重要指标之一,现在一般用连续按捺指纹的显现效果进行考察。志愿者在黄色封箱胶带上连续按捺 12 枚指纹,每次按捺力度尽量保持均匀一致,显现结果如表 1 所示。

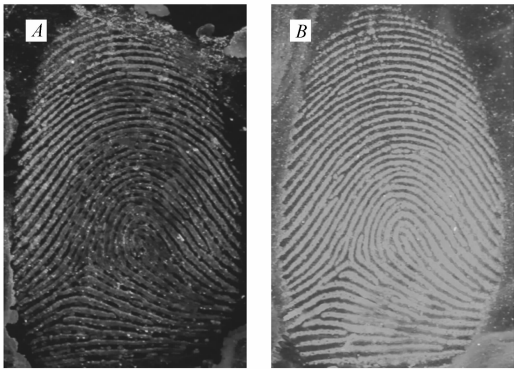


图 3 水浸检材的潜指纹显现效果  
Fig. 3 Fingermarks developed by QDs on water immersed substrates  
A. stainless steel; B. aluminium foil

表 1 碲化镉量子点溶液指纹显现法的灵敏度

Table 1 Sensitivity of latent fingermarks developing method using CdTe QDs

Press number	Result	Press number	Result
1	+++	2	+++
3	+++	4	+++
5	++	6	++
7	++	8	++
9	+	10	+
11	+	12	+

“+++”, “++” and “+” represent for very clearly visible ridges with sufficient quality, visible ridges with limited minutiae, and slightly visible ridges but not sufficient to perform an analysis in terms of minutiae positioning, respectively<sup>[1]</sup>.

从表 1 可以看出,量子点溶液显现指纹法具有很高的灵敏度,虽然指纹显现效果随着连续按捺次数的增加呈下降趋势,但连续按捺 8 次内的潜指纹能得到较多细节特征,甚至连续按捺 12 次的指纹仍可得到一些指纹特征,具有一定的鉴定价值。但试验过程中需要注意,后续按捺的指纹应适当延长显现时间至 30 s。

2.5 量子点溶液显现粘连胶带表面潜指纹

胶带是一种常见的作案工具,而案发现场提取的胶带物证经常会粘连在一起,本文在量子点溶液显现粘连胶带潜指纹前,使用丁酮-乙醇溶液( $V(\text{丁酮}):V(\text{乙醇})=1:1$ )将胶带剥离,因为剥离液可以使压

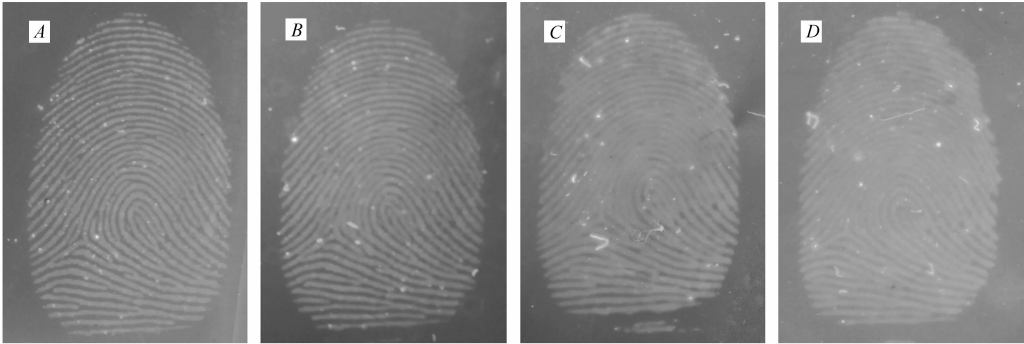


图 4 胶带粘面间潜指纹的量子点显现效果

Fig. 4 The development images of fingermarks between sticky surfaces of adhesive tapes by MSA/CdTe QDs  
A. 2 h; B. 6 h; C. 12 h; D. 24 h

敏胶的粘性短时间消失,剥离后的显现效果如图4所示。从图4可以看出,粘连时间延长,指纹显现效果下降,特征点减少,但粘连24 h后剥离显现的纹线仍较为清晰连贯。胶带粘连时,压敏胶的溶解扩散会引发手印物质的转移,粘连时间越长,乳突线和小梨沟的边缘界限越模糊。粘连胶带的显现效果不仅受时间的影响,保存温度也是重要的影响因素,温度越低压敏胶的扩散速度越慢。实验证实,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下保存30 d的粘连胶带剥离后显现的纹线十分清晰流畅,无模糊现象。因此,刑事技术人员应尽快将案发现场提取的粘连胶带物证保存在低温条件下等待显现。

## 2.6 量子点和其它显现方法比较

**2.6.1 量子点与龙胆紫、罗丹明6G染色法比较** 龙胆紫和罗丹明6G是显现潜指纹常用的2种试剂,将潜指纹检材分成两部分后分别用量子点溶液和龙胆紫、罗丹明6G比较,效果如图5所示。从图5可以看出,本量子点溶液显现指纹具有以下明显优点:1)显现速度快,量子点溶液仅需1~3 s,而后二者一般需要3 min左右;2)显现效果好,纹线清晰细腻、背景反差大;3)选择性好,背景吸附少、无过度显现现象;4)客体适用性广,受背景颜色制约小;5)操作简便,不同操作人员的显现结果重复性好。

### 2.6.2 不同修饰剂的碲化镉量子点比较

虽然巯基乙酸修饰的碲化镉量子点溶液在指纹显现领域取得了一定效果,但显现速度慢、荧光衰减快等缺点严重制约了方法的普及应用<sup>[6]</sup>。本文使用的巯基丁二酸修饰的碲化镉量子点溶液显现胶带类、金属类客体表面的油潜指纹仅需1~3 s,显现速度提高的同时,显现效果也得到了显著改善。显现能力的提高可能有以下几个原因:1)巯基丁二酸比巯基乙酸多了一个羧基基团,可以提供更多的手印物质结合位点;2)前者修饰的量子点溶液荧光强度大于后者;3)本文选用了碱性的量子点环境,巯基基团和羧基基团呈电负性,可以有效防止量子点颗粒间的吸附聚合。

实验同时发现,本量子点溶液的荧光稳定性也明显增强,结果如图6所示。从图6可以看出,巯基丁二酸修饰的碲化镉量子点溶液显现3 d后的纹线亮度无显著变化,而巯基乙酸修饰的碲化镉量子点溶液显现的纹线亮度明显变暗。溶液荧光稳定性的增强,对物证的长时间有效保存意义重大。

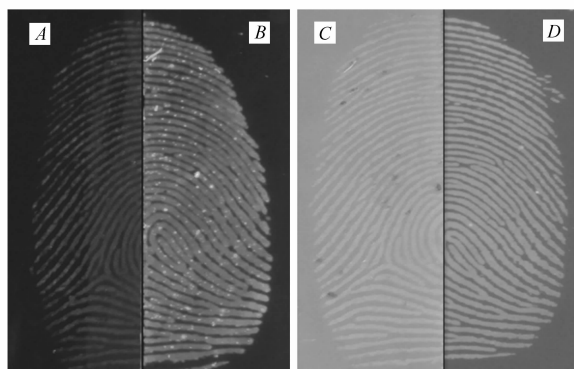


图5 碲化镉量子点溶液和龙胆紫、罗丹明6G显现黄色胶带上潜指纹效果比较

Fig. 5 Comparisons of fingerprints developed by CdTe QDs and those by methyl violet and rhodamine 6G on yellow adhesive tape

A. methyl violet; B, D. CdTe QDs; C. rhodamine 6G

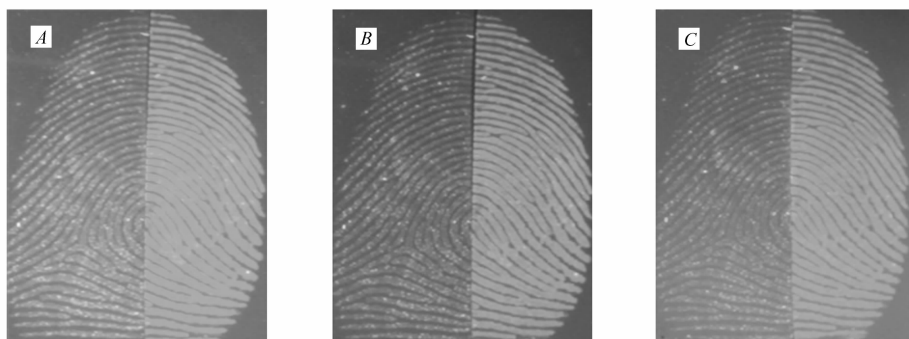


图6 巯基乙酸和巯基丁二酸修饰的碲化镉量子点溶液显现指纹后放置不同时间的效果

Fig. 6 Diagrams of fingerprints in different preserving time period after developed by TGA modified CdTe QDs and MSA modified CdTe QDs

Left developed by TGA modified CdTe QDs; Right developed by MSA modified CdTe QDs. A. fresh; B. in 2 days; C. in 3 days

3 结 论

利用巯基丁二酸修饰的碲化镉量子点溶液建立了一种快速显现指纹的新方法,显现胶带和金属类客体表面的新鲜油潜指纹时间仅为 1~3 s。同龙胆紫、罗丹明 6G 和巯基乙酸修饰的碲化镉量子点溶液等指纹显现试剂相比,本文使用的量子点溶液还具有指纹显现效果好、适用显现客体范围广、灵敏度高等优点,具有良好的应用前景。

参 考 文 献

[1] XIA Binbin, YANG Ruiqin, WANG Yanji, *et al.* CdSe Quantum Dots Labeling to Blood Fingerprints on Dark Surfaces and Fluorescent Imaging[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2011, **28**(6):689-694 (in Chinese).  
夏彬彬, 杨瑞琴, 王彦吉, 等. 深色物体表面血手印的 CdSe 量子点标记荧光显像[J]. *应用化学*, 2011, **28**(6):689-694.

[2] CUI R J, PAN H C, ZHU J J, *et al.* Versatile Immunosensor Using CdTe Quantum Dots as Electrochemical and Fluorescent Labels[J]. *Anal Chem*, 2007, **79**(22):8494-8501.

[3] XIA Binbin, WANG Yonggang, YANG Ruiqin, *et al.* The Comparision of CdSe/TGA and CdS/PAMAM Quantum Dots Solutions for Developments Latent Fingerprints on Adhesive Tapes[J]. *J Forensic Sci*, 2010, **5**:39-42 (in Chinese).  
夏彬彬, 王永刚, 杨瑞琴, 等. CdSe/TGA 与 CdS/PAMAM 量子点溶液显现胶带粘面油汗手印性能比较研究[J]. *刑事技术*, 2010, **5**:39-42.

[4] Dagtepe P, Chikan V, Jasinski J, *et al.* Quantized Growth of CdTe Quantum Dots; Observation of Magic-Sized CdTe Quantum Dots[J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(41):14977-14983.

[5] Tamalulo M, Yildiz I, Raymo F M. pH-Sensitive Quantum Dots[J]. *Phys Chem B*, 2006, **110**(9):3853-3855.

[6] LIU J J, SHI Z X, YANG R Q, *et al.* Water-soluble Multicolored Fluorescent CdTe Quantum Dots; Synthesis and Application for Fingerprint Developing[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2010, **342**:278-282.

Latent Fingermarks Development with Mercaptosuccinic Acid Modified CdTe Quantum Dots on Various Substrates

CAI Kaiyang<sup>a</sup>, YANG Ruiqin<sup>a\*</sup>, WANG Yanji<sup>a</sup>, YU Xuejiao<sup>b</sup>, LIU Jianjun<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>Department of Forensic Science, Chinese People's Public Security University, Beijing 100038, China;

<sup>b</sup>College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract** Prominent fingermarks were obtained within 1~3 seconds after developed by the water-soluble mercaptosuccinic acid(MSA) modified CdTe quantum dots(QDs) with a wide-continuous excitation spectra and a narrow-symmetric emission spectra on various substrates. Latent fingermarks on water-immersed substrate and sticky adhesive tape were developed successfully. High sensitivity was also obtained on the development of latent fingermarks pressed continuously with the same finger. Compared with methyl violet, rhodamine 6G and mercaptoacetic acid(TGA) modified CdTe QDs, the MSA modified CdTe QDs showed the fastest developing speed and the best fingermarks quality.

**Keywords** mercaptosuccinic acid, CdTe quantum dots, latent fingermarks