

## 羧基修饰纳米 SiO<sub>2</sub> 荧光指印试剂的制备与应用

陈煜太<sup>1</sup>, 黄威<sup>2</sup>, 姜红<sup>1\*</sup>, 王元凤<sup>3,4\*</sup>

1. 中国人民公安大学刑事科学技术学院, 北京 102623
2. 公安部物证鉴定中心, 北京 100038
3. 司法文明协同创新中心, 北京 100025
4. 中国政法大学证据科学教育部重点实验室, 北京 100192

**摘要** 指印是一种重要的证据形式, 它百年以来持续成为法庭科学领域的研究重点。在实践中, 已经得到广泛推广的粉末法和熏显法对环境和工作人员的身体健康构成了重大威胁。近年来发展的纳米悬浮液显现指印的方法能够有效减少纳米粉尘在空气中的悬浮, 降低对使用者健康和环境的侵害, 并且规避了悬浮液制备过程中分散剂的使用以及有机染料溶液的处理等瓶颈。因此, 关注纳米二氧化硅荧光指印显现试剂的制备与应用: 首先, 利用反相微乳液法制备了掺杂氯化三(2,2'-联吡啶)钌(II)·六水合物的荧光型纳米二氧化硅颗粒; 随后, 通过氨基硅烷偶联剂的氨基改性以及与丁二酸酐的氨解反应, 使用两步法实现了表面羧基化阴离子修饰的荧光二氧化硅纳米材料的合成; 此外, 利用红外吸收光谱对纳米二氧化硅, 以及目标产物的表面氨基、羧基等化学修饰基团进行表征, 并测定了不同修饰产物在水相中的表面电性能以其水合半径; 通过紫外可见光吸收光谱和分子荧光光谱仪对材料的荧光性能做了检测, 测试了不同染料浓度产物的荧光强度; 对新型纳米材料在指印显现中的应用条件进行了系统考察, 通过正交试验设计法, 全面探究了 pH 值、母液稀释倍数和显现时间等重要因素对于指印显现效果的综合影响, 并最终确定了此种显现试剂的最佳显现条件; 论文最后依据上述优化实验条件对捺印在玻璃非渗透性光滑客体表面的指印样品的显现效果进行了系统评价。实验结果表明: 产物悬浮液与染料溶液的紫外可见吸收光谱之间并未发生明显的红移或蓝移, 这意味着二氧化硅包覆对于荧光染料分子结构没有显著影响; 根据染料浓度与产物荧光强度之间的变化关系可知, 最佳染料掺杂浓度为  $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 纳米材料的表面氨基化和羧基化修饰已经成功, 其最佳激发光源波长为  $375 \text{ nm}$ ; Zeta 电位-DLS 测试结果印证了氨基质子化带正电、羧基电离带负电的纳米材料电学性能, 此外羧基化前后纳米二氧化硅颗粒负电荷密度的显著改变也为基于静电吸附作用的指印显现方法灵敏度的提升奠定了基础; 使用悬浮液法对前述优化后的合成产物进行指印显现方面的应用, 其最佳显现条件为溶液 pH 值为 2.8、母液稀释倍数为 2 倍且显现时间 5 min, 其对非渗透性客体表面的新鲜指印及陈旧指印均具有良好的显现效果, 部分情况下甚至可以实现三级指印特征的理想显现效果。

**关键词** 指印; 纳米二氧化硅; 荧光; 小颗粒悬浮液

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)12-3667-06

## 引言

指印是最常见的痕迹证据之一, 在生物识别领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。传统的指印显现方法主要包括物理法、化学法和光学法等<sup>[2]</sup>, 传统指印显现技术虽然已经广泛应用, 但其

在使用过程中存在诸多不便。新型技术的出现使指印显现工作在效果和效率方面都得到了显著的提升<sup>[3-5]</sup>。然而, 目前新型指印显现技术的研究重点主要集中在显现设备方面<sup>[6-7]</sup>, 对于指印显现材料尤其是显现方法的原理探究相对薄弱。

纳米指印技术是指基于各种纳米材料或者纳米技术而实现指印显现的专门技术<sup>[8-9]</sup>。其中, 纳米悬浮液体系是在常

收稿日期: 2018-10-28, 修订日期: 2019-02-23

基金项目: 中国政法大学校级科学研究规划项目(20116040), 中央高校基本科研业务经费专项资金, 国家重点研发计划“公共安全风险防控与应急技术装备”重点专项, 物证检验质量保证与量值溯源关键技术研究项目(2018YFC0807300-4)资助

作者简介: 陈煜太, 1995年生, 中国人民公安大学刑事科学技术学院硕士研究生 e-mail: 1315341602@qq.com

\* 通讯联系人 e-mail: yuanfengw@cupl.edu.cn; Jiangh2001@163.com

规小颗粒悬浮液显现法 (small particle reagent, SPR) 的基础上发展起来的。该方法特别适合潮湿环境中以及黏性客体表面的指印显现<sup>[10]</sup>；且在使用中减少了小颗粒粉尘的产生和化学染料的排放，对于环境和技术人员的健康可以起到更好的保护作用。将传统的微米级材料替换为纳米级材料，便可以得到分散性优良、分辨率佳、显现效率高、分散剂用量少的优质悬浮体系。此外，由于纳米材料通常具有特殊的荧光性能或者容易进行荧光改性，所以利用其荧光性能便可以显著提升指印与客体背景之间的反差，从而优化指印的显现效果<sup>[11-12]</sup>。荧光指纹材料的光学性能对其应用有关键性影响，因此利用光谱学测试和分析手段表征材料特性有关键性优势。

纳米二氧化硅颗粒具有制备简单、无体外毒性和易于表面改性等特点<sup>[13]</sup>。虽然改性纳米二氧化硅粉末在法庭科学领域已经有了初步的应用，但是专门针对纳米材料进行离子化改性的指印显现试剂研究罕见报道。因此，本研究侧重阴离子修复、荧光染料掺杂的功能型纳米二氧化硅材料的合成，从高效、安全、经济等角度拓宽纳米材料在指印显现实践中的应用。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

实验中使用的试剂包括：曲拉通 (Triton X-100)，化学纯，购于国药集团化学试剂公司；浓氨水 (35%)、无水乙醇、环己烷、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 均为分析纯，购于北京市通广精细化工公司；正己醇、丁二酸酐均为分析纯，购买于天津市光复精细化工研究所；正硅酸乙酯 (TEOS)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES, KH550) 和氯化三 (2,2'-联吡啶) 钌 (II)·六水化合物 (RuBpy) 均为色谱纯，分别购于 Sigma-Aldrich 公司和上海阿拉丁生化科技股份有限公司；稀盐酸 (0.5 mol·L<sup>-1</sup>) 为实验室自制。

本研究所用仪器设备包括：紫外-可见分光光度计 (Cary 50, 美国 Varian 公司)；分子荧光光谱仪 (SENS-9000, 北京卓立汉光仪器有限公司)；Zeta-DLS 测试仪 (Zetasizer Nano ZS, 英国 Malvern 公司)；红外光谱仪 (Nicolet-6700, 美国 Thermo Fisher 公司)；pH 计 (S210, 瑞士 Mettler 公司)；微距镜头数码相机 (D90, 日本尼康公司)；375 nm 便携式紫外光源 (美国 Tehtite 公司)；550 nm 滤光片 (沈阳汇博光学技术有限公司)；高速离心机 (TGL-20B, 上海安亭科学仪器厂)；分析天平 (CP224S, 德国 Sartorius 公司)。

### 1.2 功能型纳米材料的合成

为了准确控制产物粒径，研究中采用改良的反相微乳液法制备纳米二氧化硅微球，然后利用氨基硅烷化试剂制备氨基前驱体，然后通过丁二酸酐与纳米二氧化硅氨基前驱体上氨基的反应，可得到表面羧基化的纳米二氧化硅。

先量取 75 mL 环己烷、18 mL 乳化剂 Triton X-100 和 18 mL 助乳化剂正己醇加入到 250 mL 圆底烧瓶中，控制转速在 600 r·min<sup>-1</sup> 以上，搅拌 5 min 以上，至体系变为均匀的略带白色的透明微乳液体系。随后，加入 4.8 mL (浓度分别为 5, 10, 15, 20 和 25 mmol·L<sup>-1</sup>) 的 RuBpy 溶液，保持转

速分散 30 min 以上，至体系变为透明的微乳液体系时，加入 1 mL 正硅酸乙酯，搅拌 3 min 后加入 1 mL 浓氨水，室温下反应 16 h。

前驱体制备需要使用 APTES，在上述的纳米二氧化硅微乳液体系中，直接加入正硅酸乙酯 200 μL 和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 400 μL，再加入 650 μL 浓氨水，在室温下继续搅拌反应 24 h，得到表面氨基化的纳米二氧化硅。反应结束后加入 25 mL 无水乙醇破乳，离心沉降得到粗产物，用无水乙醇和去离子水分别洗涤三次，产物干燥后放置在干燥器中保存。

称取 200 mg 氨基化前驱体到 100 mL 圆底烧瓶中，加入 N,N-二甲基甲酰胺 20 mL，磁力搅拌至悬浮态，超声分散 30 min。在悬浮体系中加入 10% 的丁二酸酐 DMF 溶液 50 mL，室温下搅拌反应 24 h。产物离心分离后，分别用无水乙醇和去离子水交叉洗涤三次，即得到羧基功能化的纳米二氧化硅。

### 1.3 纳米粒子的表征

本研究通过紫外可见吸收光谱法考察纳米二氧化硅包覆以及表面功能化修饰对于材料吸收波段的影响；使用傅里叶红外光谱法表征氨基和羧基对于产物的表面修饰情况。动态光散射测试被应用于研究产物的水合粒径及其粒径分布，Zeta 电位测试被用于评定不同修饰情况下纳米颗粒表面的带电性能和在水相中的分散性能。荧光光谱法和显微分光光度法被用于表征产物的荧光性能和指印显现情况。

### 1.4 指印样本的收集

选取三名志愿者，分别用香皂洗手，在空气中干燥。汗潜指印的收集过程为：手部干燥 15 min 后，分别在洁净的玻璃、铝箔和高密度聚乙烯塑料表面捺印，捺印后指印样本在空气中干燥 5 min，装入塑料盒密封保存。油潜指印的收集过程为：洁净且干燥的手部在额头上蹭上油脂，分别在干净的玻璃、铝箔、聚乙烯塑料和聚丙烯表面捺印，捺印后指印样本在空气中干燥 5 min，装入塑料盒密封保存。陈旧指印样品分别保存时间为 30 天，45 天和半年。

### 1.5 指印样本的显现

由于指印显现效果为多因素影响结果，所以论文选取显现液 pH 值、浸泡时间和纳米悬浮液浓度等三个因素，每因素设置三个水平 (详见表 1)，依据 L<sub>9</sub> (3<sup>1</sup>) 正交试验设计表，开展了 9 次系列实验，综合考察影响指印显现效果的各项因素，并最终确定理想的指印显现条件。

表 1 指印显现条件正交试验表

Table 1 The orthogonal design of fingerprint detecting

实验编号	pH 值	稀释倍数	显现时间/min
a	6.7	1 倍	3
b	6.7	2 倍	5
c	6.7	3 倍	7
d	3.8	1 倍	5
e	3.8	2 倍	7
f	3.8	3 倍	3
g	2.9	1 倍	7
h	2.9	2 倍	3
i	2.9	3 倍	5

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成产物性能表征

#### 2.1.1 表面修饰

论文选择使用两步法,在前期氨基修饰的基础上,通过进一步的酰化反应,最终实现对纳米二氧化硅颗粒的阴离子表面修饰,其原因在于:第一,两步法合成羧基化纳米二氧化硅所使用的试剂属于通用型试剂,有利于降低合成的成本;第二,两步法能够有效增加表面链段长度,增强表面链段的捕集效果,更有利于其与指纹残留物之间的吸附作用;第三,前期的氨解反应能够提高纳米颗粒的亲水性,有利于改善纳米颗粒在水相中的分散性。为了确定实验过程中每一

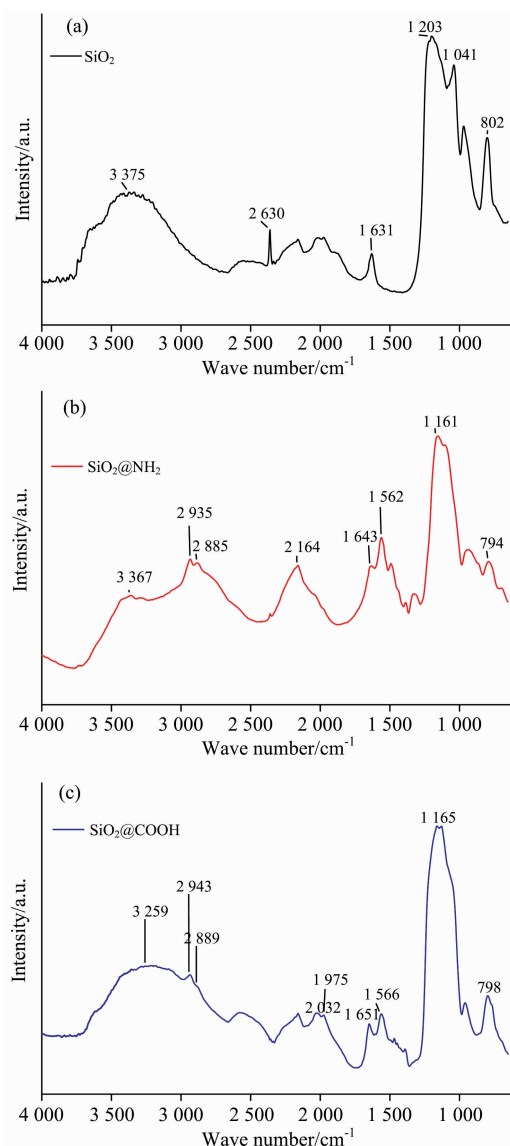


图 1 纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的红外光谱

(a): 无修饰; (b): 氨基修饰; (c): 羧基修饰

Fig. 1 Infrared spectrogram of nano-silica

(a): Without functionalization; (b): Amino functionalized;

(c): Carboxyl functionalized

阶段的修饰效果,论文使用红外光谱法对无修饰、氨基修饰以及羧基修饰的纳米二氧化硅颗粒分别进行了表征。其中,图 1(a)中 1 041 和 1 203  $\text{cm}^{-1}$  处的 Si—O—Si 反对称伸缩振动吸收峰以及 3 375  $\text{cm}^{-1}$  处 Si—OH 的伸缩振动吸收峰表明前期纳米二氧化硅产物的形成;图 1(b)中 2 935 和 2 885  $\text{cm}^{-1}$  处 CH<sub>2</sub> 对称和不对称伸缩振动峰以及 1 562  $\text{cm}^{-1}$  处的 N—H 弯曲振动峰表明氨基修饰的完成;图 1(c)中 1 651, 1 566 以及 1 280~1 250  $\text{cm}^{-1}$  三个吸收峰表明仲酰胺结构的存在以及羧基修饰的完成。由于化学法制备的二氧化硅表面含有大量的羟基,所以对谱图解析造成了一定的困难。

#### 2.1.2 电学性能

论文分别对纳米二氧化硅、氨基前驱体和羧基化纳米二氧化硅的 Zeta 电位分布进行了检测。实验结果表明(图 2):纳米二氧化硅颗粒表面带负电;氨基前驱体颗粒表面带正电;羧基化纳米二氧化硅颗粒表面带负电;表面功能化后,产物的 Zeta 电位峰值明显增加,并且按照表面修饰的顺序发生了两次电性反转。导致上述现象产生的原因可能为:未经表面修饰的纳米二氧化硅颗粒表面带有大量的羟基,能够发生微弱的电离,从而使纳米颗粒带有一定量的负电荷;氨基功能化之后,颗粒表面的氨基能够吸附质子从而发生电性转换,带上正电荷;随后与丁二酸酐发生氨解反应,实现表面羧基化,颗粒表面再次发生电性转换,重新带上负电荷。与此同时,由于氨基的质子化能力和羧基的电离能力均强于硅羟基,表面负电荷密度远高于修饰前,所以 Zeta 电位的峰值增加。Zeta 电位值的变化表明了纳米颗粒在水相中分散性的变化,同性电荷密度越高,在水相中的悬浮稳定性就越好。

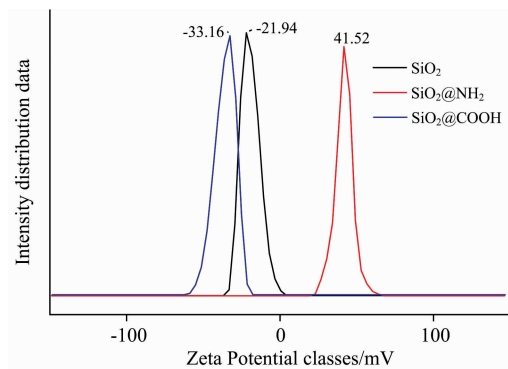


图 2 纳米二氧化硅(黑)、氨基修饰纳米二氧化硅(红)以及羧基修饰纳米二氧化硅(蓝)悬浮液的 Zeta 电位测试结果

Fig. 2 Zeta Potential distribution of SiO<sub>2</sub> (black), amino functionalized SiO<sub>2</sub> (red) and carboxylic functionalized SiO<sub>2</sub> (blue)

#### 2.1.3 光学性能

现有研究表明, RuBpy 荧光染料可以被紧紧束缚在纳米二氧化硅结构中,使产物带有特殊的荧光性能。这种高效的“染色”效率使 RuBpy 有别于传统的荧光染料,并赋予纳米二氧化硅以更广泛的用途。图 3 分别展示了纳米二氧化硅悬浮液和纯水(对照品)在自然光下[图 3(a)]及长波紫外光条件下[图 3(b)]的荧光对比。如图 3 所示,染料分子使得

纳米二氧化硅在紫外光激发下产生了明亮的橙色荧光,与背景之间形成明显的反差。

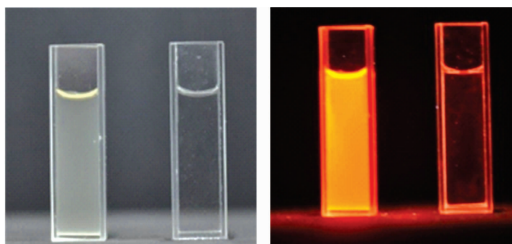


图 3 自然光(a)和 375 nm 紫外光下(b)掺杂钉联吡啶的纳米二氧化硅悬浮液(a)和纯水对照品(b)

Fig. 3 The nano SiO<sub>2</sub> suspension (a) and water (b) under natural day light (a) and 375 nm UV light (b)

论文使用紫外可见吸收光谱法对羧基修饰 RuBpy 掺杂的纳米二氧化硅悬浮液(0.1 mg · mL<sup>-1</sup>)进行了测试。由图 4 可知:第一,合成产物的最大吸收波长为 452 nm,并且对 420~470 nm 范围内的蓝紫光均具有较强的吸收作用;第二,对比 RuBpy 掺杂前后荧光染料的紫外可见吸收光谱可知,纳米二氧化硅对于紫外光透明,没有造成吸收峰明显的红移或者蓝移,这表明二氧化硅的包覆对染料的结构没有明显影响;第三,由于纳米悬浮液具有丁达尔效应,能对入射光造成较强的散射,因此对于羧基修饰 RuBpy 掺杂的纳米二氧化硅材料进行后续指印显现应用时,需要对母液进行较大倍数的稀释。

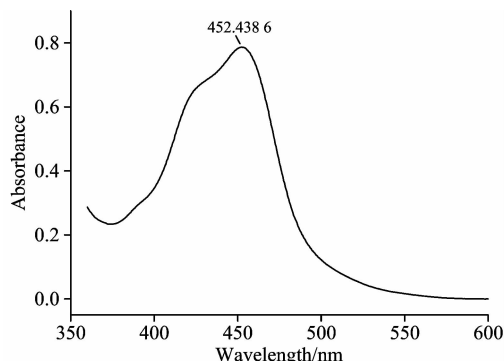


图 4 功能型纳米二氧化硅悬浮液(0.1 mg · mL<sup>-1</sup>)紫外可见吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis spectrogram of functionalized nano SiO<sub>2</sub> suspension (0.1 mg · mL<sup>-1</sup>)

功能型纳米材料的荧光性能来自于掺杂荧光染料。为了确定制备纳米二氧化硅时最佳的染料掺杂浓度,论文考察了 5, 10, 15, 20 和 25 mmol · L<sup>-1</sup> 等 5 个染料掺杂浓度情况下合成产物的荧光强度。如图 5 所示,当激发波长为 450 nm,合成产物在 520~750 nm 范围内产生了较强的发射光谱;当染料掺杂浓度为 15 mmol · L<sup>-1</sup> 时,发射波段的峰值达到最高。由此可知,在染料掺杂过程中, RuBpy 与二氧化硅的结合存在一个饱和值。在低于饱和值的情况下,荧光强度随着浓度增加而增长;高于饱和值之后,除了一部分染料未能与二氧化硅结合之外,高浓度的荧光染料还会导致荧光自猝灭

现象的产生,故而荧光强度会随着染料浓度增加而降低。因此,论文最终确定材料合成过程中掺杂染料的最佳浓度为 15 mmol · L<sup>-1</sup>。

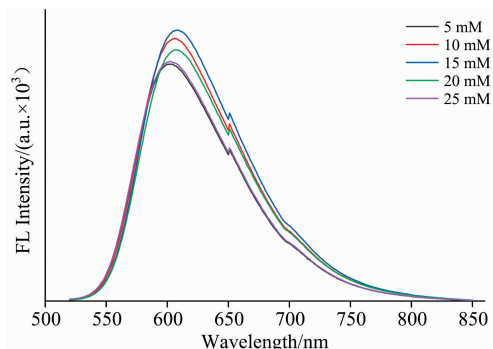


图 5 不同浓度染料掺杂的功能型纳米二氧化硅粉末荧光强度

Fig. 5 Fluorescence intensity of functionalized nano silica particles doped by dye in different concentrations

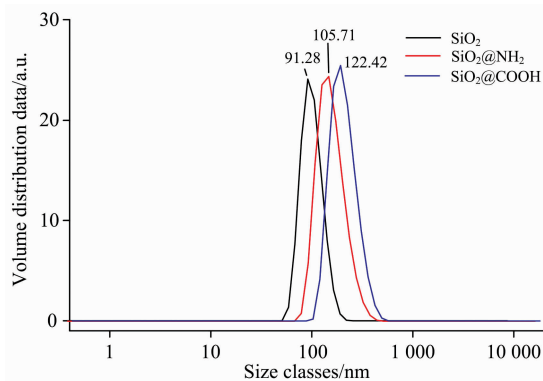


图 6 纳米二氧化硅(黑)、氨基修饰纳米二氧化硅(红)以及羧基修饰纳米二氧化硅(蓝)悬浮液动态光散射粒径测试结果

Fig. 6 DLS particle size distribution of SiO<sub>2</sub> (black), amino functionalized SiO<sub>2</sub> (red) and carboxylic functionalized SiO<sub>2</sub> (blue)

#### 2.1.4 粒径特征

纳米材料的粒径对于后期指印显现结果具有显著的影响。一方面,相对于微米尺度而言,纳米尺度的材料会将指印纹线显现得更为细腻,边缘特征清晰,三级特征明显;另一方面,尺寸过小的纳米材料又会于无形之中提升指印显现试剂的成本。因此,针对需要显现的微米级的指印纹线特征,数十至数百纳米的颗粒粒径是较为合适的。论文使用动态光散射法(dynamic light scattering, DLS)分别测试了中性水相环境下无修饰纳米二氧化硅、氨基前驱体和羧基修饰纳米二氧化硅悬浮液的 DLS 粒径。DLS 粒径测试是在水相中悬浮分散后,颗粒表面双电层的半径,因此会比颗粒在干燥状态下的实际粒径大。实验结果表明(如图 6 所示),未经修饰的纳米 SiO<sub>2</sub> 的 DLS 粒径为 91.3 nm;经氨基表面修饰后,产物的 DLS 粒径增加至 105.7 nm;后续经丁二酸酐羧基化



后,产物粒径进一步增至 122.4 nm。由此可知,一方面,纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面的羟基首先被氨基替代,随后通过氨解反应修饰为羧基,功能型纳米材料的合成过程中粒径不断增大,表面修饰过程对于纳米颗粒的水合粒径有较明显的影响;另一方面,对于本研究过程中的合成目标产物,其粒径适中处于理想的纳米尺度,适宜后续指印显现中的应用。

## 2.2 指印显现条件优化

论文开展了三因素三水平的正交试验。图 7 中的 9 个图片分别为 9 个正交试验设计条件下的指印显现效果。总体而言,在(a), (b), (c)正交试验条件下的指印显现效果比在其他正交试验条件下的指印效果差。这意味着,在三个考察因素中,溶液 pH 值对于显现效果的影响最为显著,而且指印显现效果随着悬浮体系 pH 值降低而逐渐提升。导致上述实验结果的主要原因在于:第一, pH 值对于客体表面的指纹残留物质子化程度至关重要,质子化程度越高,纳米颗粒表

面的阴离子与指印纹线的结合力越强,背景干扰性吸附相对减小,指印纹线与客体背景之间的反差增大;第二, H<sup>+</sup> 浓度增加时,纳米颗粒表面的双电层能够被显著压缩,悬浮体系中纳米颗粒的分散性降低,更容易发生沉积,纳米材料与指纹残留物之间的亲和速度提升。除此之外,其他两个考察因素对于显现效果的影响相对微弱,其主要原因在于:第一,指印显现试剂的配置本身就是属于浓度较低的范围,所以稀释倍数对于显现效果的影响不够显著;第二,论文基于静电吸附作用实现对潜在指印的显现,静电吸附过程本身可以在较短的时间里形成动态平衡,所以在论文设置的显现时间范畴之内基本都能达到有效吸附。需要指出的是,悬浮液的稳定性略差,无法形成和真溶液体系一样的静电吸附平衡,显现时间过度延长会导致纳米颗粒在指印纹线表面过度堆积的结果。论文最终确定的最佳显现条件为[条件(i)]: pH 值 2.8, 稀释倍数为 2 倍, 显现时间 5 min。

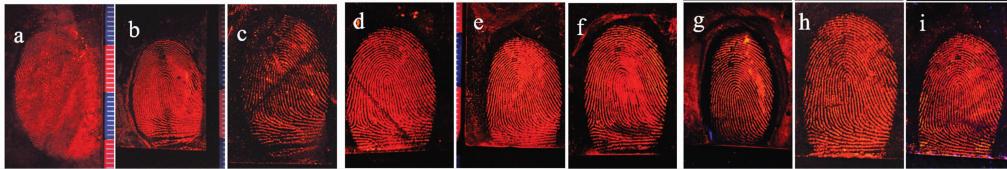


图 7 指印显现正交试验结果对比

Fig. 7 Fingerprint detecting results of the orthogonal design

## 2.3 试剂显现效果评价

论文使用捺印在玻璃表面的新鲜指印样品对新合成的材料以及优化的显现条件进行了应用性探索。分别在自然光[图 8(a)]、375 nm 长波紫外光[图 8(b)和(c)]等光学条件下对显现后的指印效果进行了观察。如图 8 所示,总体而言,基于新合成的功能型纳米材料的指印显现试剂能够较为理想地与指印纹线结合,显现纹线较为完整、细腻、边缘特征清

晰、汗孔等三级特征显著,荧光显现效果理想,紫外光下观察时纹线与背景之间的反差较大。

## 3 结 论

通过羧基阴离子修饰赋予纳米材料以指纹残留物亲和能力,通过 RuBpy 掺杂赋予纳米材料以荧光显现能力,从而在纳米二氧化硅材料的基础上设计了一种高效、廉价、安全的新型指印显现材料。实验首先利用反相微乳液法合成了表面氨基化的纳米二氧化硅颗粒;随后,根据丁二酸酐与氨基之间的氨解反应实现了纳米材料表面羧基化修饰;此外,合成过程中通过掺杂荧光染料从而实现目标产物的多元功能化。论文分别表征了合成产物的光学性能、粒径分布、电学性能以及表面基团修饰情况;并利用正交试验的方法,综合考察了 pH 值、稀释倍数和显现时间三因素对显现效果的影响;采用纳米悬浮液显现方法对铝箔和玻璃上的指印进行显现,得到了较好的显现效果,实现了三级纹线特征的显现。设计的阴离子型纳米指印显现试剂对常规客体有较好的显现效果;相比较传统 SPR 显现方法,在显现效果和安全性方面得到了明显提升,拓宽了该方法在指印显现领域的应用。

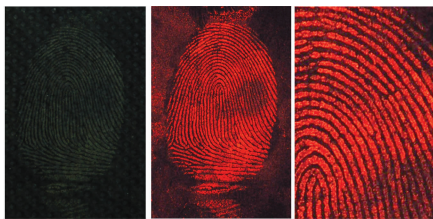


图 8 玻璃表面指印样品的显现效果

(a): 自然光下的观察效果; (b): 375 nm 紫外光的观察效果; (c): 375 nm 紫外光下局部放大的观察效果

Fig. 8 Detail characteristics of the detected fingerprint deposited on glass

(a): Under daily light; (b): Under 375 nm UV light; (c): Minutiae under 375 nm UV light

## References

- [1] WANG Jin-yu, LEI Ming, YIN Shao-yun, et al (王金玉, 雷鸣, 尹韶云, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2018, 38(1): 26.
- [2] Champod C, Lennard C, Margot P, et al. Fingerprints and Other Ridge Skin Impressions. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2016. 216.
- [3] Zhang Y, Zhang M, Wei Q, et al. Electrochimica Acta, 2016, 211: 437.

- [ 4 ] DING Chong, XU Shuai, WANG Li-hua, et al(丁冲, 徐帅, 王利华, 等). Journal of Analytical Science(分析科学学报), 2017, 33(1): 17.
- [ 5 ] Su C H, Yu C C, Cheng F Y. Journal of Nanobiotechnology, 2016, 14(1): 75.
- [ 6 ] Wei Q, Zhang M, Ogorevc B, et al. Analyst, 2016, 141(22): 6172.
- [ 7 ] Khuu A, Chadwick S, Sébastien Moret, et al. Forensic Science International, 2018, 286: 1.
- [ 8 ] GAO Nian, WANG Jun-qiao, ZHANG Jia, et al(高念, 王俊俏, 张佳, 等). The Journal of Light Scattering(光散射学报), 2018, 30(2): 139.
- [ 9 ] Christofidis G, Morrissey J, Birkett J W. Journal of Forensic Sciences, 2018, 63(6): 1616.
- [ 10 ] Bumbrah G S. Egyptian Journal of Forensic Sciences, 2016, 6(4): 328.
- [ 11 ] Newland T G, Moret S, Bécue A, et al. Forensic Science International, 2016, 268: 62.
- [ 12 ] Moret S, Bécue A, Champod C. Forensic Science International, 2016, 259: 10.
- [ 13 ] Barandeh F, Nguyen P L, Kumar R, et al. Plos One, 2012, 7(1): e29424.

## Synthesis of Carboxyl Functionalized Photoluminescent Nano-SiO<sub>2</sub> Fingerprint Reagent

CHEN Yu-tai<sup>1</sup>, HUANG Wei<sup>2</sup>, JIANG Hong<sup>1\*</sup>, WANG Yuan-feng<sup>3, 4\*</sup>

1. School of Forensic Science, People's Public Security University of China, Beijing 102623, China

2. Institute of Forensic Science, Ministry of Public Security, Beijing 100038, China

3. China Cooperative Innovation Center of Judicial Civilization, Beijing 100025, China

4. Key Laboratory of Evidence Science, University of Political Science and Law, Beijing 100192, China

**Abstract** Fingerprint detecting is very important for individual identification over the past decades. However, the health of forensic technicians and our environment had been damaged seriously by these methods. The new method of Nano Particles Reagent for fingerprint detection can effectively reduce the nano-dust suspending in the air, and recover the technicians' health and environment as well. It also resolved the problem of the disposal of dispersant and organic dye. The research focuses on the synthesis of fluorescent nanosilica functionalized by carboxyl and the migrating of latent fingerprints. In this study, nanoscale silicon dioxide doped with fluorescent dyes was prepared by reverse microemulsion method, and the Tris(2,2'-bipyridine) ruthenium (II) chloride hexahydrate was used to make the nano silica luminescent. Amino modification was accomplished by aminosilane coupling agent. Carboxyl modified fluorescent fingerprint developing reagent based on silica nanoparticles was prepared by ammonolysis of butyl two anhydride. The surface chemical groups, fluorescence properties, dispersibility in aqueous phase, surface electrical properties and particle size of the target objectives were characterized by infrared spectroscopy, ultraviolet-visible absorption spectroscopy, Zeta potential-DLS tester and micro-spectrophotometer, respectively. The influence of dye concentration on the fluorescence intensity of products was studied. It was found that the electrical ionization efficiency, the concentration of nano-particles and the migrating time can directly impact the development. As a result, the three-factor orthogonal experiment was designed to explore the effects of pH value, dilution multiple and display time on the display effect in this study. The developing conditions of the fingerprints deposited on aluminum foil surface were preliminarily explored. Some conclusion was presented that the molecular structure of fluorescent dye remained comparing to the maximum absorption before reacting with silica, and 15 mmol · L<sup>-1</sup> was the best concentration. The surface modifications of amino and carboxyl were accomplished, and the 375 nm was the exciting wavelength. The nanostructure of the objective in suspension was confirmed. According to the charge characteristic in the suspension, it was proved that the modified silica was positively and negatively charged by amino and carboxyl groups respectively. The product could migrate the fresh and aged fingerprints on non-porous surface in the condition: pH 2.8, double dilution, and 5 minutes. The carboxylic nano-SiO<sub>2</sub> suspension is an effective method of fingerprints detecting, and according to the smoothness degree, the more detailed features could be obtained.

**Keywords** Fingerprint detecting; Nano silica; Fluorescence; Small particle reagent

\* Corresponding authors

(Received Oct. 28, 2018; accepted Feb. 23, 2019)