

基于 $YVO_4 : Eu$ 纳米发光材料的足迹增强显现

丁 寒¹, 王 猛^{2*}

1. 中南财经政法大学刑事司法学院, 湖北 武汉 430073

2. 中国刑事警察学院刑事科学技术学院, 辽宁 沈阳 110035

摘 要 足迹显现技术一直是刑事科学技术领域中的关键技术之一,也是足迹分析与足迹鉴定的重要前提。本研究在借鉴手印纳米荧光显现技术先进研究成果的基础上,提出了基于 $YVO_4 : Eu$ 纳米发光材料的足迹增强显现技术,旨在改善提升足迹的显现效果。以稀土硝酸盐和原钒酸钠为原料、柠檬酸三钠为表面修饰剂,利用水热法合成出适于足迹显现的 $YVO_4 : Eu$ 纳米发光材料。采用透射电子显微镜、X射线衍射谱、紫外可见吸收光谱、荧光光谱、傅里叶变换红外光谱对该纳米发光材料的微观形貌、晶体结构、吸收性质、发光性能、表面基团进行表征。所合成的 $YVO_4 : Eu$ 纳米发光材料其微观形貌为类球形、平均粒径为 39.2 nm,其晶体结构为四方晶系,紫外最强吸收波长为 257 nm,在 254 nm 紫外光激发下能够发射 614 nm 红色可见光,表面为柠檬酸分子修饰。研究最终将 $YVO_4 : Eu$ 纳米发光材料应用于赤足足迹和穿鞋足迹的增强显现技术,并详细探讨了两种类型足迹的粉末法显现原理。赤足足迹显现结果表明,足迹的形态轮廓分明,乳突纹线连贯,细节特征明显,屈肌褶皱、脱皮、附着物等特征反映明显;穿鞋足迹显现结果表明,足迹的鞋底花纹特征完整明显,以上显现痕迹特征均能够达到足迹检验鉴定的要求。另外,该研究分别探讨了纳米材料的发光性能、颗粒尺寸、微观形貌对于提高足迹显现对比度、灵敏度、选择性的具体作用。该研究提出的基于 $YVO_4 : Eu$ 纳米发光材料的足迹增强显现技术具有对比度强、灵敏度高、选择性好等一系列显著优势,为稀土发光纳米材料的研究拓展了应用范围,也为足迹显现传统方法的发展提供了创新思路。

关键词 稀土; 发光; 纳米材料; 足迹; 显现

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)01-0088-06

引 言

足迹是在犯罪现场中出现率和提取率均非常高的传统痕迹。通过足迹分析可以推断犯罪嫌疑人的性别、身高、年龄、体态、行走姿势、职业特征等诸多人身特点,为案件侦查提供重要线索^[1-4];通过足迹鉴定可以实现人身同一认定,为诉讼审判提供可靠证据^[5]。虽然足迹反映犯罪嫌疑人的个人信息极为丰富,但是足迹这种痕迹的利用率通常不高,要显著低于手印的利用率。造成以上情况的主要原因在于:一方面,足迹显现提取的质量普遍偏低;另一方面,足迹显现方法的发展明显迟缓。如何将犯罪现场遗留足迹进行高质量显现提取是足迹分析与鉴定的基本前提。因此,优化足迹显现方法、提升足迹显现效果、改善足迹提取质量是提高足迹痕

迹利用率的重要途径。

随着纳米科技的迅速发展,许多新兴的纳米发光材料已经逐渐深入到传统痕迹的显现技术领域,最典型的当属手印纳米荧光显现技术^[6]。目前,基于稀土纳米发光材料的手印显现技术发展最为迅速^[7-8]。稀土纳米发光材料具有光学性能优异、微观形貌可控、表面性质可调等一系列优点,对于提高改善手印显现的对比度、灵敏度、选择性非常有效。对于赤足(汗液)足迹,其痕迹遗留物质和痕迹形成方式与潜在手印的情况基本相同,完全可以借鉴手印纳米荧光显现技术现有的先进研究成果进行显现。对于穿鞋(灰尘)足迹,可以先将足迹遗留物质进行妥善固定,然后采用赤足足迹的处理方式加以显现。综上所述,使用稀土纳米发光材料在理论上能够实现赤足足迹和穿鞋足迹的高质量显现。

本研究提出了基于稀土纳米发光材料 $YVO_4 : Eu$ 的足

收稿日期: 2020-10-07, 修订日期: 2020-12-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(21205139, 21802169), 国家留学基金委资助项目(201907080014), 辽宁省高等学校创新人才支持计划(LR2017055), 中南财经政法大学博士研究生科研创新项目(202011810)资助

作者简介: 丁 寒, 1993年生, 中南财经政法大学刑事司法学院博士研究生 e-mail: 358339464@qq.com

* 通讯作者 e-mail: mengwang@alum.imr.ac.cn

迹增强显现技术。首先采用经典的水热方法合成 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 纳米发光材料, 然后对纳米材料的相关性能进行表征, 最终将纳米材料应用于赤足足迹和穿鞋足迹的荧光增强显现。

1 实验部分

1.1 试剂

六水合硝酸钇、六水合硝酸铕、十二水合原钒酸钠、二水合柠檬酸三钠、乙烯基吡咯烷酮与乙酸乙烯酯共聚物(PVP-VA64)、无水乙醇, 以上试剂购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 纳米发光材料的合成

将 40 mL 硝酸钇溶液($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)与 10 mL 硝酸铕溶液($0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)混合, 向其中加入 35 mL 柠檬酸三钠溶液($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。剧烈搅拌下, 向上述混合物中缓慢滴加 50 mL 原钒酸钠溶液($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 调节体系的 pH 至 8.0。将所得混合物转移至 200 mL 水热合成反应釜中, 在 150°C 下密闭反应 5 h。待反应结束后, 将反应釜自然冷却至室温, 得到半透明状胶体。向胶体中加入 200 mL 无水乙醇, 经离心分离后得到白色沉淀, 将沉淀依次用 50% 乙醇洗涤 2 次、无水乙醇洗涤 1 次。将产物置于 60°C 恒温干燥箱中烘干 12 h, 最终得到白色粉末状 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 纳米发光材料。

1.3 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 纳米发光材料的表征

使用美国 FEI 公司 Tecnai G20 透射电子显微镜表征纳米发光材料的微观形貌, 使用荷兰 PANalytical 公司 X'Pert Pro 多晶 X 射线衍射仪表征纳米发光材料的晶体结构, 使用日本 Shimadzu 公司 UV-2600 紫外可见分光光度计(搭配积分球配件)表征纳米发光粉末的吸收性能, 使用美国 Agilent 公司 Cary Eclipse 荧光分光光度计表征纳米发光材料的发光性能, 使用美国 Perkin Elmer 公司 Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪表征纳米发光材料的表面形貌。

1.4 足迹的荧光增强显现与拍照

1.4.1 赤足足迹的粉末法显现

在瓷砖、地板表面捺印赤足(汗液)足迹。用粉末蘸取 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 纳米粉末并轻轻刷动客体表面, 当出现足迹轮廓后, 用粉末刷清除掉多余的纳米粉末。

1.4.2 穿鞋足迹的粉末法显现

在瓷砖、地板表面捺印穿鞋(灰尘)足迹。使用液体喷壶将质量分数为 5% 的 PVP-VA64 乙醇溶液轻轻喷于灰尘足迹表面。注意: 喷嘴位置距离客体表面应大于 50 cm, 溶液喷洒要适量, 液滴覆盖要均匀。待溶剂挥发后, 采用与显现汗潜足迹相同的处理方法对灰尘足迹进行刷显。

1.4.3 足迹的荧光增强与拍照

使用 254 nm 紫外灯照射 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 纳米粉末显现的足迹, 采用掠入射配光模式, 激发足迹部位产生红光。使用 Nikon D810 单反数码相机搭配 AF-S Nikkor 24-70 mm f/2.8G ED 镜头对足迹拍照。赤足足迹暗场拍摄参数: 感光度为 500, 光圈值为 f/8, 曝光时间为 1 s; 穿鞋足迹暗场拍摄参数: 感光度为 500, 光圈值为 f/8, 曝光时间为 8 s。

2 结果与讨论

2.1 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 纳米发光材料的表征

$\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 纳米发光材料的透射电子显微镜(TEM)照片如图 1 所示, 纳米材料的微观形貌为类球形, 具有良好的单分散性和均匀的颗粒尺寸, 其平均粒径为 39.2 nm。据文献报道, 具有球状形貌和较小粒径的纳米显现材料有利于提高痕迹显现的选择性和灵敏度^[9]。

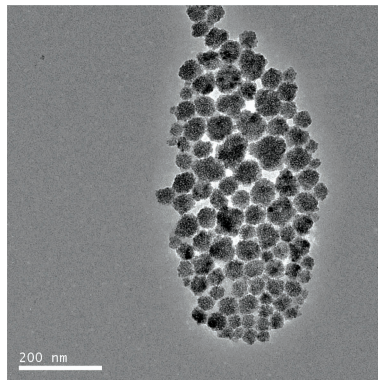


图 1 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 纳米发光材料的透射电子显微镜照片

Fig. 1 TEM image of $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ luminescent nanomaterials

$\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 纳米发光材料的 X 射线衍射(XRD)谱图如图 2 所示, 纳米材料的 X 射线衍射峰[如图 2(a)]位置及强度与 YVO_4 的标准对照谱图[JCPDS No. 01-72-0816, 如图 2(b)]匹配一致, 其晶体结构属于四方晶系。

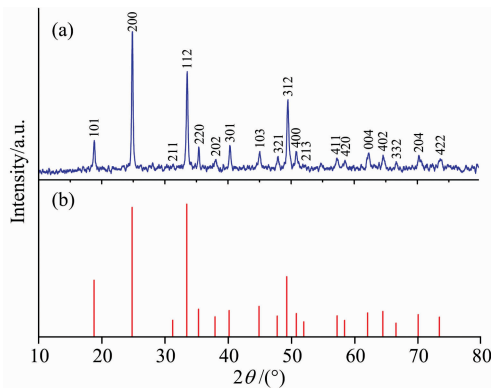


图 2 (a) $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 纳米发光材料的 X 射线衍射谱图;

(b) YVO_4 的标准对照谱图

Fig. 2 XRD patterns (a), and calculated line patterns (b) of $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ luminescent nanomaterials

$\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 纳米发光材料的紫外可见(UV-Vis)吸收光谱如图 3 所示, 纳米材料在 230~300 nm 范围内有强烈的紫外吸收, 其最大吸收波长为 257 nm, 对应于 VO_4^{3-} 离子基态向激发态的跃迁。根据 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 纳米发光材料的紫外可见吸收光谱表征, 可选择常见的 254 nm 紫外光源对足迹进行荧光增强显现。

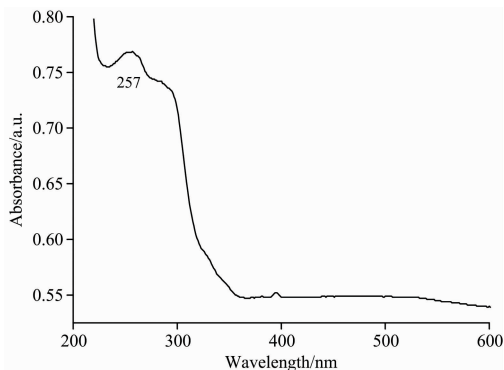


图 3 YVO₄:Eu 纳米发光材料的紫外可见吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectrum of YVO₄:Eu luminescent nanomaterials

YVO₄:Eu 纳米发光材料的荧光发射光谱(FS)如图 4 所示,在 254 nm 紫外光的激发下,614 nm 处的较强发射峰对应于 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F₂ 能级跃迁,530, 592, 651 和 700 nm 处的较弱发射峰分别对应于 Eu³⁺ 的 ⁵D₁→⁷F₁, ⁵D₀→⁷F₁, ⁵D₀→⁷F₃, ⁵D₀→⁷F₄ 能级跃迁^[10]。合成的 YVO₄:Eu 纳米发光材料在 254 nm 紫外光的照射下能够产生足够明亮的红光,有利于提高痕迹显现的对比度^[9]。

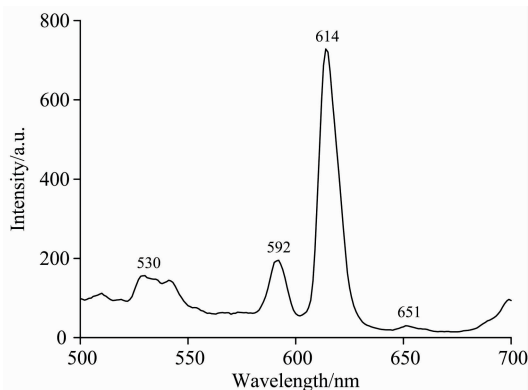


图 4 YVO₄:Eu 纳米发光材料的荧光发射光谱

Fig. 4 Fluorescence emission spectrum of YVO₄:Eu luminescent nanomaterials

YVO₄:Eu 纳米发光材料的傅里叶变换红外(FTIR)光谱如图 5 所示,1 566 和 1 385 cm⁻¹ 吸收峰分别对应羧酸根离子的反对称、对称伸缩振动,位于 798 cm⁻¹ 处吸收峰对应钒酸根离子的伸缩振动,表明 YVO₄:Eu 纳米发光材料的表面为柠檬酸分子修饰。位于 3 000~3 500 cm⁻¹ 处吸收峰对应样品中的水。

2.2 足迹荧光增强显现

2.2.1 赤足足迹的荧光增强显现

利用 YVO₄:Eu 纳米发光材料显现赤足足迹的原理是基于纳米粉末与赤足足迹中的汗液成分(可能含有皮脂成分)之间的物理吸附作用,其显现原理与潜在手印纳米荧光显现的原理基本相同^[12-14]。如图 6 所示,赤足足迹中汗液及皮脂成分对纳米颗粒的吸附能力较强,而光滑非渗透性客体的表

面对纳米颗粒的吸附能力较弱,因此纳米颗粒会富集于赤足足迹的乳突纹线部位,与客体形成一定的对比反差,再使用紫外光激发纳米颗粒产生荧光,进而将赤足足迹显现。

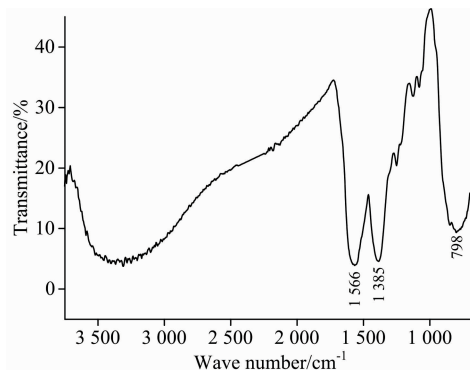


图 5 YVO₄:Eu 纳米发光材料的傅里叶变换红外光谱

Fig. 5 FTIR spectrum of YVO₄:Eu luminescent nanomaterials

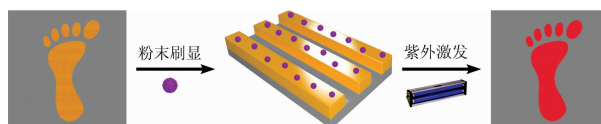


图 6 使用 YVO₄:Eu 纳米材料显现赤足足迹的原理

Fig. 6 Mechanism for development of barefoot impressions using YVO₄:Eu nanomaterials

本研究选用常见的瓷砖和地板作为赤足足迹承痕客体如图 7(a,b),使用 YVO₄:Eu 纳米发光材料对赤足足迹进行粉末法刷显,足迹显现照片如图 7 所示。从赤足足迹的形态特征角度分析,足迹中趾区、跖区、弓区、跟区的轮廓反映清晰、形态特征明显[如图 7(b, e)]。从赤足足迹的肤纹特征角度分析,足迹中乳突纹线完整连贯、细节特征清晰明显[如图 7(c1, f1)],还能够清晰反映出足迹中屈肌褶纹[如图 7(c2, f2)]。此外,从赤足足迹的放大照片中还能够清晰观察到脱皮[如图 7(c3, f3)]及附着物[如图 7(c4, f4)]等其他特征。综上所述,经 YVO₄:Eu 纳米发光材料增强显现的赤足足迹具有较高的对比度、灵敏度、选择性,其痕迹特征能够达到足迹检验鉴定的要求。

赤足足迹的显现效果与 YVO₄:Eu 纳米发光材料的性质密切相关。首先,纳米颗粒的强烈发光能够使显现信号与客体背景之间形成足够的视觉反差,有利于提高赤足足迹显现的对比度;其次,较小尺寸的纳米颗粒对不易掩盖及粘连乳突纹线细节特征,有利于提高足迹显现的灵敏度;最后,球形形貌的纳米颗粒对乳突纹线部位具有适中的吸附能力,且不易对小犁沟、屈肌褶纹、皱纹及客体部位造成过分吸附,有利于提高赤足足迹显现的选择性。

2.2.2 穿鞋足迹的荧光增强显现

利用 YVO₄:Eu 纳米发光材料显现穿鞋足迹的原理是基于纳米粉末与穿鞋足迹中被聚合物 PVP-VA64 固定的灰尘之间的物理吸附作用。如图 8 所示,当使用固定溶液喷洒灰尘足迹时,溶质 PVP-VA64 具有良好的成膜特性,能够对足迹中的灰尘颗粒起到固定作用;溶剂乙醇具有较小的表面

张力，能够对足迹中的灰尘颗粒起到润湿作用。随着乙醇的迅速挥发，足迹中的灰尘颗粒就被牢固粘连到客体表面。被固定的灰尘足迹表面粗糙多孔，对纳米粉末的吸附作用较强；而承痕客体的表面光滑致密，对纳米粉末的吸附作用较弱。因此，可借鉴上文赤足足迹的纳米荧光粉末刷显法来实现灰尘足迹的显现。

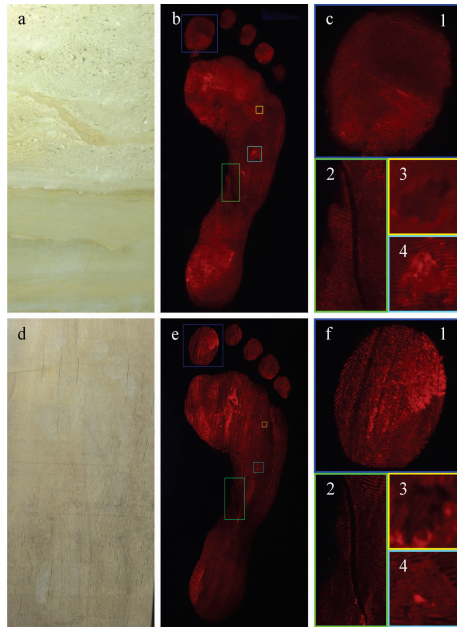


图 7 使用 $YVO_4 : Eu$ 纳米发光材料显现瓷砖 (a—c) 和地板 (d—f) 表面赤足足迹的照片，其中 (a, d) 为明场照片，(b, e) 为 254 nm 紫外光照射暗场照片，(c, f) 为局部放大照片

Fig. 7 Barefoot impressions left on ceramic tile (a—c) and laminate floor (d—f), then developed by $YVO_4 : Eu$ luminescent nanomaterials: (a, d) are images photographed in bright field, (b, e) are images photographed under 254 nm UV light in dark field, (c, f) are magnified images

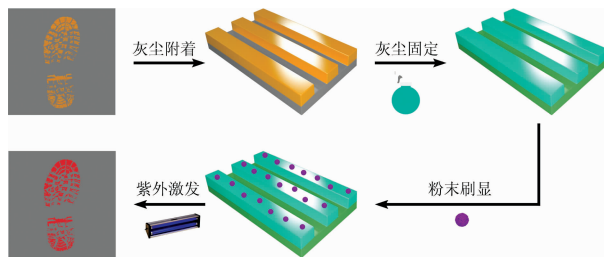


图 8 使用 $YVO_4 : Eu$ 纳米材料显现穿鞋足迹的原理

Fig. 8 Mechanism for development of footwear impressions using $YVO_4 : Eu$ nanomaterials

本研究选用常见蹬瓷砖和地板作为穿鞋足迹承痕客体，使用 $YVO_4 : Eu$ 纳米发光材料对穿鞋足迹进行粉末法刷显，

足迹显现照片如图 9 所示。经 $YVO_4 : Eu$ 纳米发光材料增强显现的穿鞋足迹，其鞋底花纹特征反映清晰明显，产生荧光足够强烈且没有受到客体背景荧光的干扰，纳米发光材料选择性吸附于鞋底花纹的灰尘部位。综上所述，经 $YVO_4 : Eu$ 纳米发光材料增强显现的穿鞋足迹具有较高的灵敏度、对比度、选择性，其痕迹特征能够达到足迹检验鉴定的要求。

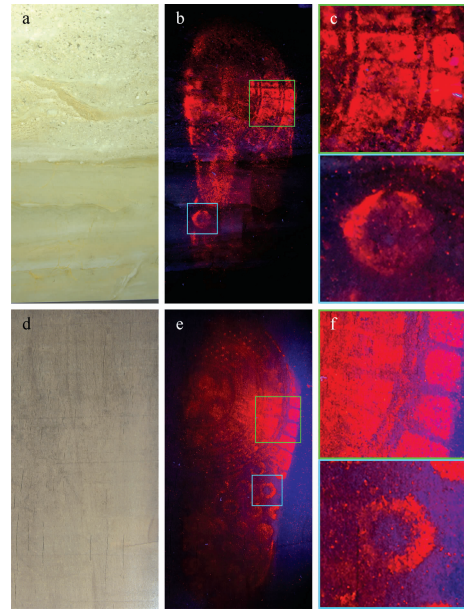


图 9 使用 $YVO_4 : Eu$ 纳米发光材料显现瓷砖 (a—c) 和地板 (d—f) 表面穿鞋足迹的照片，其中 (a, d) 为明场照片，(b, e) 为 254 nm 紫外光照射暗场照片，(c, f) 为局部放大照片

Fig. 9 Footwear impressions left on ceramic tile (a—c) and laminate floor (d—f), then developed by $YVO_4 : Eu$ luminescent nanomaterials: (a, d) are images photographed in bright field, (b, e) are images photographed under 254 nm UV light in dark field, (c, f) are magnified images

穿鞋足迹的显现效果与 $YVO_4 : Eu$ 纳米发光材料的性质密切相关。首先，纳米颗粒的强烈发光能够使显现信号与客体背景之间形成足够的视觉反差，有利于提高穿鞋足迹显现的对比度；其次，较小尺寸的纳米颗粒容易渗透并留存于灰尘之间的微小缝隙中，有利于提高足迹显现的灵敏度；最后，球形形貌的纳米颗粒对粗糙的灰尘具有适中的吸附能力，且不易对光滑的客体造成过分吸附，有利于提高穿鞋足迹显现的选择性。

本研究还采用传统的静电吸附法对光滑客体表面穿鞋足迹进行显现，并与本研究的显现效果进行比较。如图 10 所示，由于传统的静电吸附显现法为非荧光类方法，显现对比度主要来取决灰尘与静电吸附膜之间的颜色反差，因此其显现足迹的对比度不如荧光类显现方法高。



图 10 利用静电吸附法显现瓷砖表面穿鞋足迹的照片

Fig. 10 Footwear impression left on ceramic tile then developed by electrostatic attraction method

3 结 论

以硝酸钇、硝酸铈、原钒酸钠为原料,以柠檬酸三钠为修饰剂,利用水热法合成出 $YVO_4 : Eu$ 纳米发光材料。通过表征, $YVO_4 : Eu$ 纳米发光材料具有类球形微观形貌、平均粒径为 39.2 nm,晶体结构属于四方晶系,紫外最强吸收波长为 257 nm,在 254 nm 紫外光激发下能够发射 614 nm 红色可见光,其表面为柠檬酸分子修饰。本研究最终将合成的 $YVO_4 : Eu$ 纳米发光材料应用于赤足足迹和穿鞋足迹的荧光增强显现,并详细讨论了纳米材料的发光性质、颗粒尺寸及微观形貌对足迹显现对比度、灵敏度及选择性的提升作用。结果表明,显现的赤足足迹和穿鞋足迹均具有较高的对比度、灵敏度、选择性。

References

- [1] Krishan K. Forensic Science International, 2008, 179(1): 63.
- [2] Reel S, Rouse S, Vernon W, et al. Forensic Science International, 2012, 219(1-3): 283.
- [3] Hemy N, Flavel A, Ishak N I, et al. Forensic Science International, 2013, 231(1-3): 402.
- [4] Hu A, Arnold J B, Causby R, et al. Forensic Science International, 2018, 289: 156.
- [5] Bodziak W J. Footwear Impression Evidence: Detection, Recovery and Examination, 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1999.
- [6] WANG Meng, JU Jin-sheng, ZHU Zhong-xu, et al(王 猛, 鞠金晟, 朱中旭, 等). SCIENTIA SINICA Chimica(中国科学: 化学), 2019, 49(12): 1425.
- [7] Wang Y Q, Wang J, Ma Q Q, et al. Nano Research, 2018, 11(10): 5499.
- [8] Peng D, Wu X, Liu X, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(38): 32859.
- [9] Wang M, Li M, Yu A Y, et al. Advanced Functional Materials, 2017, 27(14): 1606243.
- [10] Wang M, Li M, Yu A Y, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(51): 28110.
- [11] Wang M, Li M, Yang M Y, et al. Nano Research, 2015, 8(6): 1800.
- [12] Peng D, Huang M J, Xiao Y R, et al. Chemical Communications, 2019, 55(71): 10579.
- [13] Peng D, Liu X, Huang M J, et al. Dalton Transactions, 2018, 47(16): 5823.

Enhanced Development of Footprints Using $YVO_4 : Eu$ Luminescent Nanomaterials

DING Han¹, WANG Meng^{2*}

1. Criminal Justice School, Zhongnan University of Economics and Law, Wuhan 430073, China

2. College of Forensic Sciences, Criminal Investigation Police University of China, Shenyang 110035, China

Abstract Footprint development has long been considered as one of the essential technologies in forensic sciences, which is an important prerequisite for footprint analysis and footprint identification. On the basis of our previous research achievements in nanomaterial based development of latent fingerprints, in this paper, we put forward an enhanced development of footprints using $YVO_4 : Eu$ luminescent nanomaterials (NMs) in order to improve the results of footprint development greatly. Firstly, $YVO_4 : Eu$ luminescent NMs were synthesized via a typical hydrothermal method, using rare earth nitrate and sodium orthovanadate as the raw materials, and trisodium citrate as the modifier. Then, the micromorphology, crystal structure, ultraviolet absorption property, luminescent performance and surface functional groups of synthesized NMs were characterized by transmission electron microscopy, powder X-ray diffractometer, ultraviolet-visible spectrophotometer, fluorescence spectrophotometer and Fourier transform infrared spectrometer, respectively. The $YVO_4 : Eu$ luminescent NMs were quasispherical in shape with an average diameter of 39.2 nm and had a tetragonal crystal structure. The maximum ultraviolet absorption wavelength of the NMs was 257 nm. Under a 254 nm ultraviolet excitation, they could give strong red emissions at a wavelength of 614 nm. The NMs

were modified with citric acid molecules on the surface. Finally, the $YVO_4 : Eu$ luminescent NMs were used for enhanced development of barefoot and footwear impressions. The mechanisms for two types of footprint development were also discussed in detail. The barefoot development results showed that the morphological features were sharp, the friction ridge was coherent, and the detailed features were clear, and the folds, exfoliation and coherent substance were obvious. The footwear development results showed that the footwear pattern features were intact and distinct. The developed footprint features could fully meet the main requirements in footprint examination and identification. In addition, the promotion effects of luminescent property, particle size and micromorphology of synthesized NMs on the contrast, sensitivity and selectivity in footprint development were also discussed. Our enhanced development of footprints based on $YVO_4 : Eu$ luminescent NMs has a series of advantages including strong contrast, high sensitivity and good selectivity, which will not only expand the applications of rare earth luminescent NMs but also provide innovative ideas for traditional footprint developing methods.

Keywords Rare Earth; Luminescence; Nanomaterials; Footprint; Development

(Received Oct. 7, 2020; accepted Dec. 1, 2020)

* Corresponding author