

手印纳米显现效果的评价研究进展

李明^{1,2}, 倪龙¹, 王猛^{1,2*}, 朱中旭¹, 袁传军^{1,2}, 吴建^{3*}

1. 中国刑事警察学院刑事科学技术学院, 辽宁 沈阳 110035
2. 中国刑事警察学院新时代犯罪治理研究中心, 辽宁 沈阳 110035
3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201

摘要 近些年来, 将量子点、金属及金属氧化物纳米材料、稀土上转换及下转换发光纳米材料、荧光碳点、金属-有机框架材料、聚集诱导发光材料等新型材料应用于手印显现领域的研究日益增多, 由此衍生出一类新兴的手印显现技术——手印纳米显现技术。手印纳米显现技术具有操作简单、方法灵活、效果显著、适用广泛等突出优势, 已经成为传统手印显现技术的重要补充。国内外研究人员对手印纳米显现技术的探索主要集中在显现材料的推陈出新和显现方法的交叉融合两方面, 而对手印显现效果的影响因素及综合评价等研究却较为分散且缺乏系统性。准确客观地评价手印纳米显现效果对于显现方法的合理选择和物证价值的客观评估都具有非常重要的意义。该综述从对比度、灵敏度、选择性、毒害性等四方面对手印显现特别是手印纳米显现的效果评价方法进行梳理总结, 并对影响手印纳米显现效果的诸多因素分别进行讨论。纳米材料的发光性质主要决定了手印显现的对比度, 纳米材料的微观形貌和颗粒尺寸主要决定了手印显现的灵敏度, 纳米材料的吸附性能和表面性质主要决定了手印显现的选择性, 因此可通过调整显现材料的诸多性质来提升改善手印纳米显现的效果。最后, 对手印纳米显现未来的发展方向提出全新展望。纳米显现材料必然由单一发光性能向多元发光性能过渡, 由现有材料的借鉴使用向形貌尺寸的精细操控过渡, 由表面简单处理向靶向分子修饰过渡, 由潜在毒害材料向绿色环保材料过渡; 纳米显现方法必然由强背景干扰向弱背景干扰发展, 由细节特征的清晰显现向汗孔特征的清晰显现发展, 由物理吸附向靶向识别发展, 由痕迹物证的高效显现向生物物证的微观无损发展。同时建议科研人员在注重提升手印显现效果的同时, 更加重视对手印显现效果的定量评价研究, 进而促进手印纳米显现技术体系的完善, 也可使手印纳米显现技术在刑事科学技术领域中发挥出重要的作用。

关键词 手印显现; 纳米材料; 发光; 对比度; 灵敏度; 选择性; 毒害性

中图分类号: O65 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)09-2670-11

引言

手印显现是指借助物理、化学等方法使手印与客体之间形成足够的对比反差, 从而将潜在手印转变成可见手印的过程^[1-2]。手印显现是手印分析和手印鉴定的基本前提, 其分析和鉴定结论能够在案件侦查和诉讼审判中发挥重要作用。经过一个多世纪的发展, 传统手印显现技术体系已日臻完善^[3-4]。2000年, Menzel等率先将CdS量子点应用于潜在手印的粉末法及悬浮液法显现中, 至此开创了手印纳米显现技术的先河^[5-6]。此后, 研究人员尝试将金属及其氧化物纳米

材料、稀土发光纳米材料、荧光碳点、金属-有机框架材料、聚集诱导发光材料等新型材料应用于手印纳米显现技术中^[7-11], 并建立了基于物理吸附、疏水作用、化学键合、抗体结合、适配体识别等原理的手印纳米显现新方法^[12-13]。显现材料和显现方法的推陈出新极大促进了手印纳米显现技术的蓬勃发展。

研究人员对手印纳米显现技术的探索集中在显现材料的更新和显现方法的创新这两方面, 而对手印显现效果的影响因素及综合评价等研究却较为分散且缺乏系统性。手印纳米显现效果的准确评价有利于显现方法的合理选择和物证价值的客观评估, 这与手印显现效果的提升同等重要。目前, 国

收稿日期: 2021-04-30, 修订日期: 2021-07-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(21205139, 21802169), 辽宁省高等学校创新人才支持计划项目(LR2017055)资助

作者简介: 李明, 1975年生, 中国刑事警察学院刑事科学技术学院讲师 e-mail: liming@cipuc.edu.cn

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

内外报道对手印纳米显现效果的评价存在以下两方面问题：一方面，评价手印显现效果的指标含糊不清、缺少概念、存在歧义；另一方面，评价手印显现效果的方法基本停留在定性层面，缺乏准确性、客观性、科学性^[14-15]。

鉴于此，本综述明确了手印纳米显现效果的具体评价指标，即对比度、灵敏度、选择性、毒害性，对手印纳米显现效果的评价方法进行系统总结，对上述评价指标的影响因素进行详细讨论，对手印纳米显现的发展方向提出全新展望，为手印显现技术研究特别是手印显现效果的科学评价提供有益的参考。

1 对比度

手印显现对比度(contrast)定义为手印显现信号与客体背景噪声之间的对比差异程度^[9]。手印显现对比度的概念借鉴了分析化学中信噪比的思想，将显现后的手印归为信号，将客体背景干扰归为噪声。

1.1 手印显现对比度的评价方法

一直以来，研究人员对手印纳米显现对比度的评价大多停留在定性层面，即描述显现手印与客体背景之间的对比反差程度。文献报道中经常出现概念模糊的描述性词汇(如 good, superior, excellent, great 等)及难以量化的描述性词汇(如 observed, visualized, bright, strong 等)^[15]。部分文献借助肉眼观察并使用“+++”，“++”，“+”，“-”等表示方法对手印纳米显现对比度进行半定量评价^[16]。

2008 年，Humphreys 等提出了相对对比指数(relative

contrast index, RCI)的概念，并使用 RCI 定量评价手印显现对比度^[17]。首先，利用配备光纤分光光度计的显微镜将手印样品放大 200 倍；然后，分别测量乳突纹线和客体部位的亮度反射强度，并得到对应的平均反射光谱；最后，将 RCI 定义为乳突纹线与客体所对应的反射光谱峰值比的常用对数值。2011 年，Vanderwee 等在上述研究的基础上分别使用三种显微分光光度计对 RCI 进行测量与计算，并证实该定量评价方法具备可靠性和重现性^[18]。2013 年，Matuszewski 等将对比度定义为乳突纹线与小犁沟之间像素平均灰度的差异，并用于定量评价手印显现对比度^[19]。首先，利用扫描仪获取手印样本的灰度图像；然后，使用 Adobe Photoshop 软件分别对乳突纹线和小犁沟部位的平均灰度进行分析；最后，用乳突纹线和小犁沟所对应平均灰度的差值绝对值或比值等形式来表示手印显现对比度。遗憾的是，以上两种评价方法的适用范围较窄，仅适用于部分白色客体表面的油墨捺印手印或深色显现手印，以及某些黑色客体表面的浅色显现手印。

2019 年，Shen 等将对比度定义为显现手印与客体背景之间的灰度值之比，并用于定量评价非荧光类物质显现手印的对比度^[20]。如图 1(a,b)所示，首先，使用 Image J 软件分别对手印显现图像中乳突纹线和客体部位的灰度进行分析，并得到对应的平均灰度值，见图 1(b)；然后，用乳突纹线和客体所对应平均灰度值的比值来表示手印显现对比度。值得一提的是，该方法不需要借助仪器对手印样本进行光谱测量，且适用于定量评价各种非荧光类物质显现手印的对比度，具有操作简单、适用性广的优点。

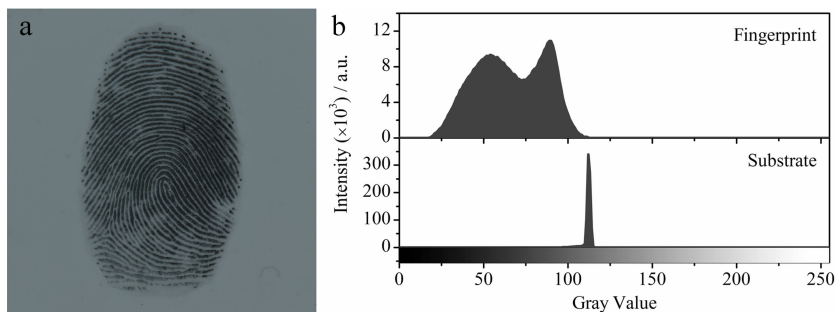


图 1 (a)使用磁性粉末显现白瓷砖表面潜在手印的照片；(b)利用 Image J 软件表征显现手印与客体背景的灰度曲线^[20]

Fig. 1 Image of latent fingerprint deposited on white tile and developed by magnetic powders (a); and gray curves corresponding to developed fingerprint and its substrate characterized by Image J software (b)^[20]

以上研究仅限于定量评价非荧光类物质显现手印的对比度，尚未涉及荧光类物质显现手印的情况。2020 年，Shen 等利用荧光光谱分析的方法计算荧光类物质显现手印的对比度^[14]。研究发现，使用荧光类物质显现的手印，其对比度由手印显现信号与客体背景噪声之间的强度差异和颜色差异共同决定，两种差异可分别用强度因子(intensity index, I)和色度因子(chroma index, C)定量衡量。2021 年，Wang 等在上述研究的基础上优化了定量评价方法的操作步骤，考查了方法的适用范围，并从定量角度解释了提高手印显现对比度的具体途径^[15]。如图 2 所示，首先，使用荧光分光光度计分别测量显现粉末、空白客体、显现样本的荧光发射光谱；然后，

使用 Origin 和 CIE1931 软件分别对显现样本荧光发射光谱的强度和色度进行分析，相应得到强度因子 I 和色度因子 C；最后，用 C 与 I 的常用对数之积来表示手印显现对比度。该方法可以作为定量评价荧光类物质显现手印对比度的通用方法。

1.2 手印显现对比度的影响因素

非荧光粉末的本身颜色以及荧光粉末的荧光性质对手印纳米显现的对比度影响很大。提高手印纳米显现的对比度通常有以下三种有效途径：提高手印显现信号的强度、改变手印显现信号的颜色、降低客体背景噪声的干扰。

图 3 为文献中使用多种粉末显现不同典型客体表面潜在

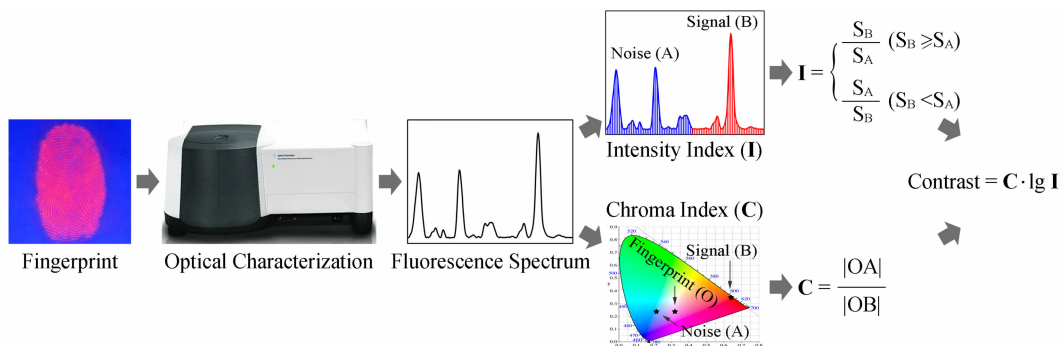


图 2 利用光谱分析手段定量评价纳米荧光材料显现手印的对比度原理图^[15]

Fig. 2 Scheme for quantifying the contrast of fingerprints developed with fluorescent nanomaterials by means of spectral analysis^[15]

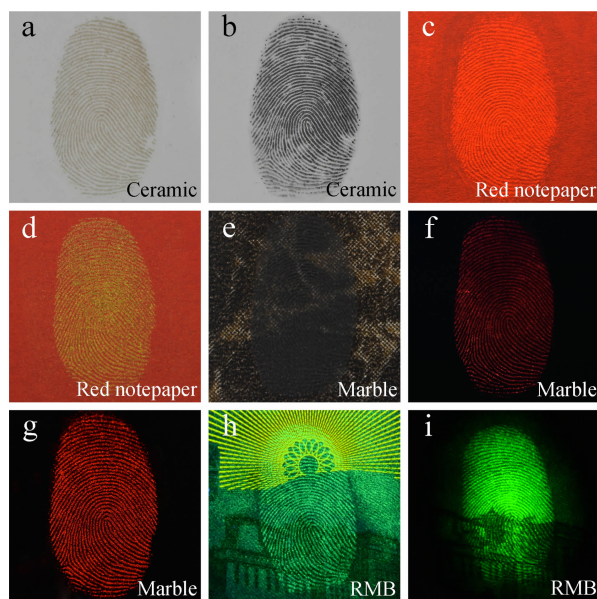


图 3 使用不同粉末显现客体表面潜在手印的照片

(a): 青铜粉^[20]; (b), (e): 磁性粉^[20]; (c), (f), (g): YVO₄: Eu 下转换发光纳米粉^[15]; (d): LaPO₄: Ce, Tb 下转换发光纳米粉^[15]; (h): 绿色荧光粉^[21]; (i): NaYF₄: Yb, Er 上转换发光纳米粉^[21]

Fig. 3 Images of latent fingerprints deposited on various substrates and developed by different powders

(a): Bronze powders^[20]; (b), (e): Magnetic powders^[20]; (c), (f), (g): YVO₄: Eu downconversion luminescent nanopowders^[15]; (d): LaPO₄: Ce, Tb downconversion luminescent nanopowders^[15]; (h): Green fluorescent powders^[21]; (i): NaYF₄: Yb, Er upconversion luminescent nanopowders^[21]

手印的照片。对于单一颜色客体，使用非荧光粉末显现并调整粉末的本身颜色即可有效提高手印显现对比度[如图 3(a)–(b)]^[20]，也可使用荧光粉末显现并调整粉末的荧光颜色来提高手印显现对比度[如图 3(c)–(d)]^[15]。对于复杂颜色的弱荧光性客体，使用非荧光粉末显现通常不能奏效[如图 3(e)]^[20]，而使用荧光粉末显现并增强粉末的荧光强度则可有效提高手印显现对比度[如图 3(f–g)]^[15]。对于复杂颜色的强荧光性客体，使用下转换发光粉末配合紫外激发光源显现时，由于紫外光的能量较高，通常会激发客体产生强烈

的背景荧光，进而对手印显现信号造成严重干扰[如图 3(h)]^[21]；使用上转换发光粉末配合红外激发光源显现时，由于红外光的能量较低，通常不会使客体产生荧光效应，从而能够降低甚至消除客体背景噪声干扰[如图 3(i)]^[21]。

2 灵敏度

手印显现灵敏度(sensitivity)定义为显现手印各级特征的清晰程度和精细程度^[9]。

2.1 手印显现灵敏度的评价方法

迄今为止，研究人员对手印纳米显现灵敏度的评价仍停

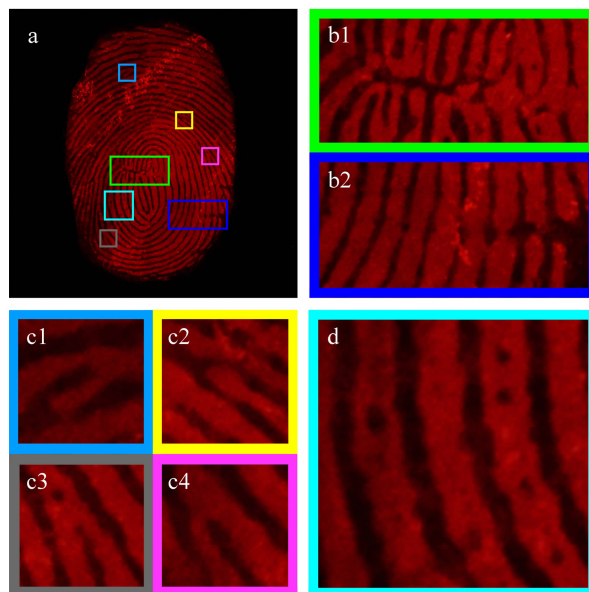


图 4 (a)使用稀土纳米配合物悬浮液显现大理石表面潜在手印的照片；(b)–(d)为(a)的局部放大图，其中：(b1)伤疤、(b2)皱纹、(c1)小勾、(c2)起点、(c3)结合、(c4)分歧、(d)汗孔^[22]

Fig. 4 Images of latent fingerprint deposited on marble and developed by rare earth nanocomplex suspensions (a), and corresponding magnified images (b)–(d): scar (b1), wrinkle (b2), spur (c1), termination (c2), bifurcation (c3, c4), and sweat pore (d)^[22]

留在定性层面,即描述乳突纹线总体特征的完整连贯程度、细节特征的清晰程度、汗孔特征的精细程度。文献中经常出现概念模糊的描述性词汇(如 good, superior, excellent, great 等)及难以定量的描述性词汇(如 clear, smooth, recognized, detected 等)^[15]。

2021 年,朱中旭等使用稀土纳米荧光配合物悬浮液对大

理石等客体表面潜在手印进行高质量显现,并考查乳突纹线总体特征[如图 4(a)]、细节特征[如图 4(b—c)]、汗孔特征[如图 4(d)]的清晰反映程度,证实了该显现方法具有很高的灵敏度^[22]。表 1 汇总了国内外关于定性评价手印纳米显现灵敏度的研究工作。

表 1 手印纳米显现灵敏度的研究工作汇总
Table 1 Summary of sensitivity research in latent fingerprint development

年份	纳米显现材料	灵敏度表征			文献	年份	纳米显现材料	灵敏度表征			文献
		总体	细节	汗孔				总体	细节	汗孔	
2012	TPE ^(a)	●	●		[23]	2018	LaOF : Sm	●	●	●	[49]
2014	CdSe	●	●		[24]	2018	Cu ₇ S ₄	●	●		[50]
2014	Au	●	●		[25]	2018	BaTiO ₃ : Nd	●	●	●	[51]
2014	HPS & MCSTPS ^(b)	●	●		[26]	2018	SiO ₂ @ZnAl ₂ O ₄ : Eu	●	●	●	[52]
2015	YVO ₄ : Eu & LaPO ₄ : Ce, Tb	●	●	●	[27]	2018	CaZrO ₃ : Eu	●	●	●	[53]
2015	NaYF ₄ : Yb, Er	●	●	●	[28]	2018	Ca ₂ SiO ₄ : Dy	●	●	●	[54]
2015	NaYF ₄ : Yb, Er	●	●	●	[21]	2018	Gd ₂ Ti ₂ O ₇ : Eu	●	●	●	[55]
2016	NaYF ₄ : Yb, Er	●	●	●	[29]	2018	BaTiO ₃ : Eu	●	●		[56]
2016	NaYF ₄ : Yb, Ge, Er	●	●	●	[30]	2018	La ₂ Ti ₂ O ₇ : Eu	●	●	●	[57]
2016	DPPS derivative ^(c)	●	●		[31]	2018	SiO ₂ @LaOF : Eu	●	●	●	[58]
2017	CdTe	●	●	●	[32]	2018	BaTiO ₃ : Eu@SiO ₂	●	●	●	[59]
2017	CeO ₂	●	●	●	[33]	2018	SiO ₂ @SrTiO ₃ : Eu, Li	●	●	●	[60]
2017	ZrO ₂ : Dy	●	●		[34]	2018	CDs ^(e)	●	●		[61]
2017	ZrO ₂ /CuO	●	●		[35]	2018	SiO ₂ @CDs	●	●	●	[62]
2017	CdSiO ₃ : Eu & CdSiO ₃ : Tb	●	●		[36]	2018	CDs@TiO ₂	●	●	●	[63]
2017	CdSiO ₃ : Dy	●	●		[37]	2018	DPPS derivative	●	●		[64]
2017	La ₂ (MoO ₄) ₃ : Eu	●	●	●	[38]	2018	Acridinedione derivative	●	●		[65]
2017	LaVO ₄ : Eu & LaVO ₄ : Dy	●	●	●	[39]	2018	Ir(III) complex	●	●	●	[66]
2017	Zn ₂ GeO ₄ : Ga, Mn	●	●		[40]	2019	Cu	●	●		[67]
2017	Y ₄ Zr ₃ O ₁₂ : Eu	●	●	●	[41]	2019	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /CdTe	●	●	●	[68]
2017	TPE derivative	●	●		[42]	2019	SiO ₂ @SrTiO ₃ : Dy	●	●	●	[69]
2018	Au/MMT ^(d)	●	●	●	[43]	2019	GdAlO ₃ : Ce	●	●	●	[70]
2018	Y ₂ O ₃ : Eu	●	●	●	[44]	2019	YVO ₄ : Bi, Eu	●	●		[71]
2018	CeO ₂ : Eu	●	●		[45]	2019	BaTiO ₃ : Eu	●	●	●	[72]
2018	TiO ₂ : Ce	●	●	●	[46]	2019	CDs : P	●	●		[73]
2018	TiO ₂ : Eu	●	●	●	[47]	2020	NaYbF ₄ : Tm	●	●	●	[74]
2018	MoO ₃	●	●	●	[48]	2021	Eu(PTA) ₃ Phen ^(f)	●	●	●	[22]

注: (a): TPE 指四苯乙烯; (b): HPS 指 1,1,2,3,4,5-六苯基硅杂环戊二烯, MCSTPS 指 1-甲基-1-(4-羧基苯乙烯)-2,3,4,5-四苯基硅杂环戊二烯; (c): DPPS 指二苯基喹啉酮-亚水杨基胺; (d): MMT 指蒙脱土; (e): CDs 指荧光碳点; (f): PTA 指对苯二甲酸, Phen 指邻菲罗啉

2.2 手印显现灵敏度的影响因素

纳米粉末的微观形貌和颗粒尺寸对手印纳米显现的灵敏度影响很大。一方面,粉末的微观形貌决定了其吸附性能。微观形貌为球状、棒状、多面体状的粉末具有适中的吸附性能,微观形貌为片状、层状的粉末具有很强的吸附性能,而粉末过强的吸附性能容易导致其粘连细节特征甚至覆盖汗孔特征。另一方面,粉末的颗粒尺寸决定了其显现精度。三维尺寸为纳米级别的粉末通常具有良好的显现精度,而粉末过大的颗粒尺寸容易导致其粘连细节特征甚至覆盖汗孔特征。提高手印纳米显现的灵敏度通常有以下两种有效途径,即:改变粉末的微观形貌、调整粉末的颗粒尺寸。

图 5 为文献中使用三种粉末显现玻璃客体表面潜在手印的照片及对应粉末的扫描电子显微镜照片。青铜粉具有片状形貌和微米级尺寸[如图 5(a')] ^[41], 导致手印显现的灵敏度较低,乳突纹线的细节特征被部分粘连,且汗孔特征被完全覆盖[如图 5(a)] ^[28]。经煅烧法合成的 NaYF₄ : Yb, Er 粉末具有棒状形貌和微米级尺寸[如图 5(b')] ^[28], 致使手印显现的灵敏度适中,乳突纹线的细节特征反映一般,但汗孔特征被基本覆盖[如图 5(b)] ^[28]。经水热法合成的 NaYF₄ : Yb, Er 粉末具有立方体状形貌和纳米级尺寸[如图 5(c')] ^[28], 保证手印显现的灵敏度较高,乳突纹线的细节特征反映清晰,且汗孔特征全部可见[如图 5(c)] ^[28]。

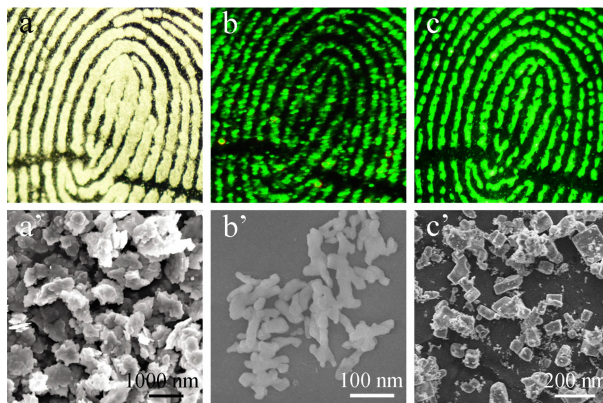


图 5 使用不同粉末显现玻璃客体表面潜在手印的照片

(a): 青铜粉; (b): $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}, \text{Er}$ 上转换发光微米粉; (c): $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}, \text{Er}$ 上转换发光纳米粉^[28];
(a')—(c')为(a)—(c)中对应显现粉末的扫描电子显微镜照片^[4, 28]

Fig. 5 Images of latent fingerprints deposited on glass and developed by various powders

(a): Bronze powders; (b): $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}, \text{Er}$ upconversion luminescent powders with particle size of nanoscale; (c): Microscale^[28];
(a')—(c') are scanning electron microscope images of the developing powders corresponding to (a)—(c)^[4, 28]

3 选择性

手印显现选择性(selectivity)定义为显现试剂与手印遗留物质之间的特异性结合程度^[9]。

3.1 手印显现选择性的评价方法

一直以来,研究人员对手印纳米显现选择性的评价大多停留在定性层面,即描述乳突纹线与小犁沟之间的差异明显程度。文献中经常出现概念模糊的描述性词汇(如 good, superior, excellent, great 等)及难以量化的描述性词汇(如 sharpened, defined, resolved, distinguishable 等)^[15]。

2019年,于海峰等将选择性定义为手印显现图像中乳突纹线与小犁沟所对应灰度曲线的积分面积之比,并用于定量评价手印显现选择性^[75]。如图6(a,b)所示,首先,使用Image J软件分析并得到手印显现图像的灰度曲线;然后,使用Origin软件分别对灰度曲线中对应于乳突纹线和小犁沟的部位进行逐个积分;最后,用两者总积分面积的比值来表示手印显现选择性。值得一提的是,该方法适用于定量评价常见非荧光类及荧光类物质显现手印的选择性,具有适用性广的优点。2020年,Wang等也借鉴了以上定量方法对手印纳米显现的选择性进行定量评价^[74]。表2汇总了国内外关于定性及定量评价手印纳米显现选择性的研究工作。

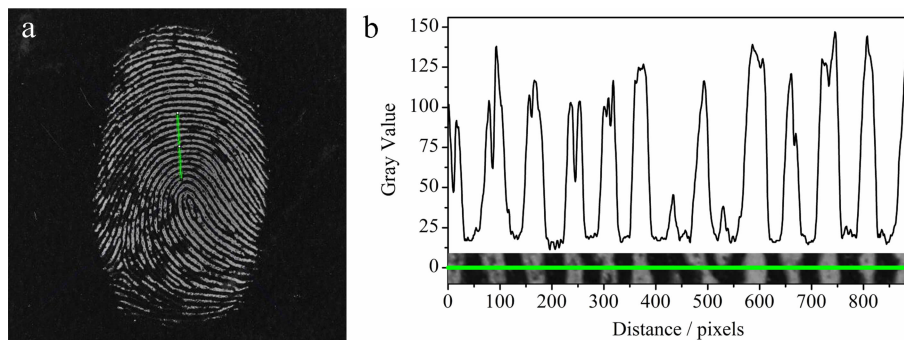


图 6 (a)使用 502 胶熏染显现黑瓷砖表面潜在手印的照片; (b)利用 Image J 软件对乳突纹线与小犁沟的灰度分析^[75]

Fig. 6 (a) Image of latent fingerprint deposited on black tile and developed by super glue fuming method;
(b) gray analysis corresponding to papillate ridges and furrows characterized by Image J software^[75]

3.2 手印显现选择性的影响因素

纳米粉末的吸附性能和表面性质对手印纳米显现的选择性影响很大。一方面,粉末的吸附性能决定了粉末与手印遗留物质之间的特异性吸附。在一定范围内,粉末的吸附能力越高,越容易与手印遗留物质发生特异性吸附,但粉末过强的吸附性能容易导致其吸附到乳突纹线之外的小犁沟部位。另一方面,粉末的表面性质能够促进粉末与手印遗留物质之

间的靶向性结合。通过对粉末表面进行电性调节、活性基团修饰、疏水分子修饰、靶向分子嫁接,均可以实现粉末颗粒与手印特定遗留物质之间的靶向性结合。提高手印纳米显现的选择性通常有以下两种有效途径,即:调节粉末的吸附性能、修饰粉末的表面性质。

在粉末显现法中,粉末本身的吸附性能对手印显现选择性的影响较大。图7为文献中使用两种粉末显现玻璃客体表

表 2 手印纳米显现选择性的研究工作汇总

Table 2 Summary of selectivity research in latent fingerprint development

年份	纳米显现材料	选择性表征		文献	年份	纳米显现材料	选择性表征		文献
		定性	定量				定性	定量	
2014	Au	●		[25]	2018	La ₂ Ti ₂ O ₇ : Eu	●		[57]
2017	CaS : Eu, Sm, Mn	●		[76]	2018	Gd ₂ Ti ₂ O ₇ : Eu	●		[55]
2017	Zn ₂ GeO ₄ : Ga, Mn	●		[40]	2019	GdAlO ₃ : Ce	●		[70]
2017	Y ₄ Zr ₃ O ₁₂ : Eu	●		[41]	2019	BaTiO ₃ : Eu	●		[72]
2018	TiO ₂ : Eu	●		[47]	2020	NaYbF ₄ : Tm	●	●	[74]
2018	CaZrO ₃ : Eu	●		[53]	2021	Eu(PTA) ₃ Phen ^(a)	●	●	[22]

注：(a)：PTA 指对苯二甲酸，Phen 指邻菲罗啉

面潜在手印的照片。棒状 LaPO₄ : Ce, Tb 下转换发光纳米粉末的表面为亲水性乙二醇修饰，外观蓬松，具有适中的吸附性能，不易与小型沟部位发生吸附，保证其手印显现的选择性较高[如图 7(a)]^[9]。绿色荧光粉的表面为疏水性物质修饰，易于结块，具有较强的吸附性能，很容易与小型沟部位发生吸附，导致其手印显现的选择性较低[如图 7(b)]^[9]。

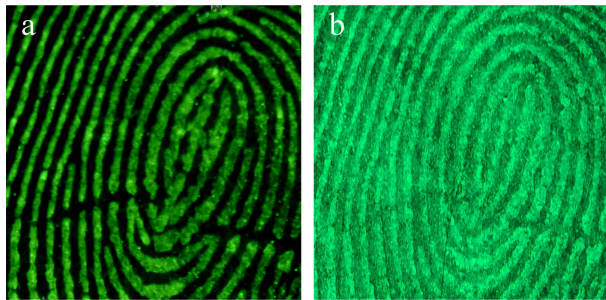


图 7 使用不同粉末显现玻璃客体表面潜在手印的照片

(a)：LaPO₄ : Ce, Tb 下转换发光纳米粉；(b)：绿色荧光粉^[9]

Fig. 7 Images of latent fingerprints deposited on glass and developed by different powders

(a)：LaPO₄ : Ce, Tb downconversion luminescent nanopowders；
(b)：Green fluorescent powders^[9]

在悬浮液显现法中，颗粒表面的特殊性质对手印显现选择性的影响较大。图 8 展示了文献中为提高手印纳米显现选择性所采取的常用策略及对应的手印显现照片。2007 年，Leggett 等针对手印遗留物质中的尼古丁代谢物可替宁，利用抗原抗体结合原理将抗可替宁抗体修饰的纳米金应用于吸烟者手印的显现[如图 8(a)]^[77]。2012 年，Gao 等针对手印遗留物质中的氨基酸，利用静电吸附原理将表面氨基修饰的 CdTe 量子点应用于手印显现[如图 8(b)]^[78]。2013 年，Li 等针对手印遗留物质中的可卡因，利用适配体识别原理将可卡因适配体修饰的纳米金应用于手印显现，并同时检测手印物质中的可卡因[如图 8(a')]^[79]。2016 年，Wang 等针对手印遗留物质中的油脂类分泌物，利用疏水作用原理将十二烷基硫酸钠修饰的 NaYF₄ : Yb, Er 上转换发光纳米材料应用于手印显现[如图 8(d)]^[29]。2021 年，Zhu 等针对手印遗留物质中的氨基酸，利用化学键合原理将表面含有羧基的稀土发光纳米配合物应用于手印显现[如图 8(c)]^[22]。以上策略都是以手印遗留物质中的特定成分作为靶向物质，通过纳米材

料与靶向物质之间的特异识别作用，最终实现手印的高选择性显现。

4 毒害性

手印显现毒害性(toxicity)定义为手印显现过程对操作者身体的宏观伤害以及对接触 DNA 提取检验的微观干扰^[9]。降低手印纳米显现的毒害性通常有以下两种有效途径，即：降低显现试剂的毒害性、降低显现方法的毒害性。

4.1 手印显现的宏观毒害性

手印显现的宏观毒害性主要表现为手印显现操作的毒害性和纳米材料本身的毒害性两方面。

手印显现操作的毒害性通常涉及紫外光源对人眼和皮肤的辐射以及粉末扬尘对人体呼吸道的刺激。操作者可将纳米发光材料与磁性材料复合，采用磁性刷显法显现^[80]；或者将纳米发光材料配制成悬浮液，采用浸泡法显现，以避免粉末扬尘^[22, 81]。操作者也可使用专业的口罩、手套、护目镜、防护服等防护措施，以隔绝紫外辐射及粉末扬尘。目前，手印显现操作的毒害性已经得到了人们的广泛重视和妥善解决。

纳米材料本身的毒害性通常是指材料的组成元素对人体的潜在危害，如含 Cd 元素的量子点。纳米材料的表面修饰技术成熟灵活，可采用表面包覆的方法降低某些纳米材料的毒性。2012 年，Gao 等将 CdTe 量子点表面包覆 SiO₂ 壳层以降低其毒性，得到具有核壳结构的 CdTe@SiO₂，并应用于手印显现^[82]。另外，纳米材料的种类繁多，可选择本身毒性较低的纳米材料进行显现，如荧光碳点、某些稀土发光纳米材料等。

4.2 手印显现的微观毒害性

手印显现的微观毒害性主要是指手印显现操作和纳米材料性质对接触 DNA 检验的干扰。手印中可能含有脱落的上皮细胞，因此有一定概率能够获得接触 DNA 分型结果，为手印提供了重要的生物物证信息。在公安实践中，手印显现与接触 DNA 检验通常是彼此孤立且互相干扰的：如果先进行手印显现，某些显现方法会导致脱落细胞的流失，某些显现材料会造成 DNA 纯化的污染，某些试剂及光源会引起 DNA 聚合酶链式反应扩增的抑制，进而影响后续的 DNA 检测；如果先进行接触 DNA 提取，势必会破坏手印，导致手印显现无法进行。迄今为止，国内外关于对显现手印中接触

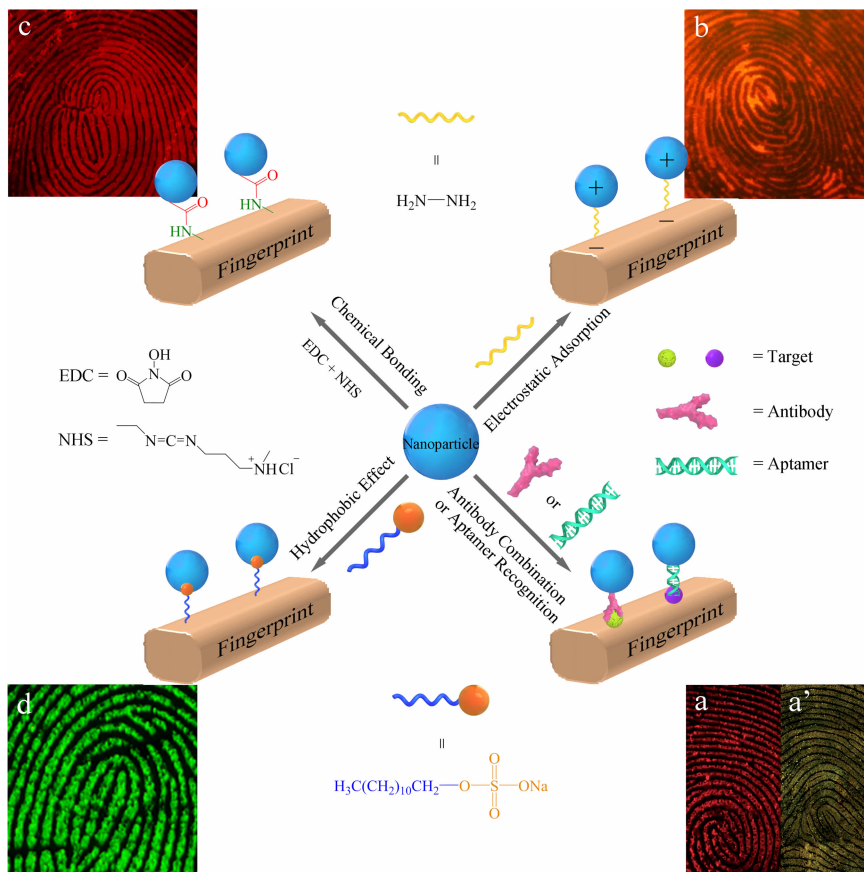


图 8 提高潜在手印显现选择性的策略及对应的手印显现照片

(a): 抗体结合^[77]; (a'): 适配体识别^[79]; (b): 静电吸附^[78]; (c): 化学键合^[22]; (d): 疏水作用^[29]

Fig. 8 Strategies for enhancing the selectivity of latent fingerprint development and images of corresponding fingerprints

(a): Antibody combination^[77]; (a'): Aptamer recognition^[79]; (b): Electrostatic adsorption^[78]; (c): Chemical bonding^[22]; (d): Hydrophobic effect^[29]

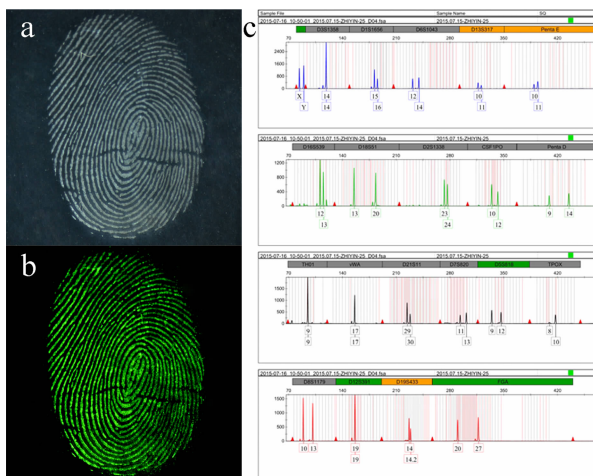


图 9 (a)和(b)使用 LaPO₄: Ce, Tb 下转换发光纳米粉末显现玻璃客体表面潜在手印的照片, 其中(a)为明场照片、(b)为在 254 nm 紫外光照射下的暗场照片; (c)显现手印中接触 DNA 的 STR 荧光检测图谱

Fig. 9 Images of latent fingerprint deposited on glass and developed by LaPO₄: Ce, Tb downconversion luminescent nanopowders in bright field (a), and dark filed excited with 254 nm ultraviolet light (b); and corresponding STR fluorescent spectrum for touch DNA detection in developed fingerprint residuals (c)

DNA 提取与检验的相关报道较少。推测, 纳米材料的固有成分、纳米材料的表面性质、辅助试剂、照射光源、显现操作、提取方式、纯化方法等对接触 DNA 的检验均有较大影响。

2016 年, Wang 等将 $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}, \text{Tb}$ 下转换发光纳米材料应用于手印的高质量显现[如图 9(a,b)], 同时实现了显现手印中接触 DNA 的提取与检验[如图 9(c)]。2019 年, Peng 等将稀土荧光纳米配合物应用于手印显现, 并通过凝胶电泳表征验证了该纳米配合物对接触 DNA 检验是兼容且无损

的^[83]。

2021 年, Yuan 等利用电化学沉积原理对不锈钢表面的潜在手印进行高质量显现, 同时实现了显现手印中接触 DNA 的提取与检验, 其基因座的检出率为 80.9%^[84]。如图 10 所示, 首先, 在客体的小型沟部位电化学沉积纳米 Co_3O_4 薄膜, 完成潜在手印的显现; 然后, 利用 Co_3O_4 在 KOH 溶液中的电致变色特性, 实现手印显现对比度的增强。最后, 对显现手印进行 DNA 提取与检测。

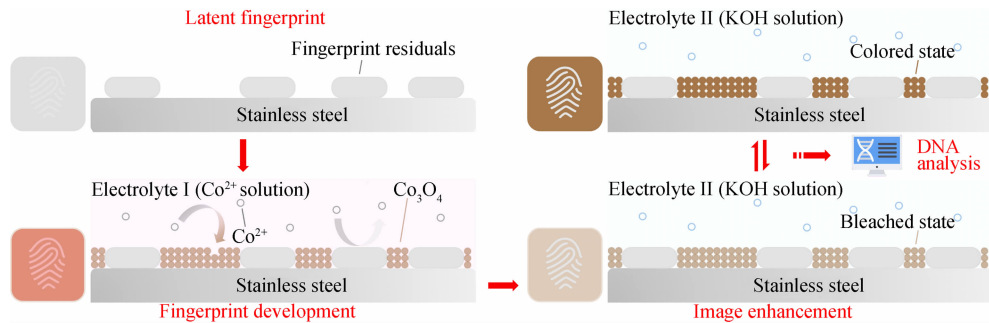


图 10 利用 Co_3O_4 电沉积与电致变色显现手印以及接触 DNA 检测的原理图^[84]

Fig. 10 Scheme for fingerprint development and enhancement via electrodeposition of electrochromic Co_3O_4 films and subsequent touch DNA detection^[84]

5 结论与展望

本综述明确了手印纳米显现的对比度、灵敏度、选择性、毒害性等概念, 并从以上四个方面系统总结了手印纳米显现效果的评价研究, 详细讨论了手印纳米显现效果的影响因素, 提出了提高手印纳米显现效果的合理建议。纳米材料的发光性质主要决定了手印显现的对比度, 纳米材料的微观形貌和颗粒尺寸主要决定了手印显现的灵敏度, 纳米材料的吸附性能和表面性质主要决定了手印显现的选择性, 纳米材料的诸多性质和手印显现的具体操作都会影响手印显现的毒害性。可调整纳米材料的性质和改变显现方法的操作来提高手印纳米显现的效果, 做到有的放矢。

从提升手印纳米显现对比度的角度考虑, 显现材料必然

由单一发光性能向多元发光性能过渡, 显现方法必然由强背景干扰向弱背景干扰发展; 从提升手印纳米显现灵敏度的角度考虑, 显现材料必然由现有材料的借鉴使用向形貌尺寸的精细操控过渡; 显现方法必然由细节特征的清晰显现向汗孔特征的清晰显现发展; 从提升手印纳米显现选择性的角度考虑, 显现材料必然由表面简单处理向靶向分子修饰过渡, 显现方法必然由物理吸附向靶向识别发展; 从降低手印纳米显现毒害性的角度考虑, 显现材料必然由潜在毒害向绿色环保过渡, 显现方法必然由痕迹物证的高效显现向生物物证的微观无损发展。建议广大科研人员在注重提升手印显现效果的同时, 更加重视对手印显现效果的定量评价研究, 确保手印纳米显现技术体系的完善, 使其在刑事科学技术领域大放异彩。

References

- [1] Xu L R, Zhang C Z, He Y Y, et al. Science China-Chemistry, 2015, 58(7): 1090.
- [2] Su B. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408(11): 2781.
- [3] Lee H C, Gaensslen R E. Advances in Fingerprint Technology. 2nd ed. Florida: CRC Press, 2001.
- [4] Ramotowski R S. Lee and Gaensslen's Advances in Fingerprint Technology. 3rd ed. Florida: CRC Press, 2013.
- [5] Menzel E R, Savoy S M, Ulvick S J, et al. Journal of Forensic Sciences, 2000, 45(3): 545.
- [6] Menzel E R, Takatsu M, Murdock R H, et al. Journal of Forensic Sciences, 2000, 45(4): 770.
- [7] Liang K, Carbonell C, Styles M J, et al. Advanced Materials, 2015, 27(45): 7293.
- [8] Lesniewski A. Synthetic Metals, 2016, 222: 124.
- [9] Wang M, Li M, Yu A Y, et al. Advanced Functional Materials, 2017, 27(14): 1606243.
- [10] Wang Y Q, Wang J, Ma Q Q, et al. Nano Research, 2018, 11(10): 5499.
- [11] JIN Xiao-dong, XIA Xiao-wei, XU Tong-xiang, et al (金晓东, 夏小围, 徐同祥, 等). Chinese Journal of Forensic Sciences(中国司法鉴定), 2020, (1): 35.

- [12] Becue A. *Analytical Methods*, 2016, 8(45): 7983.
- [13] 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.
- [14] SHEN Dun-pu, LI Ming, YUAN Chuan-jun, et al(沈敦璞, 李 明, 袁传军, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2020, 40(1): 91.
- [15] Shen D P, Wang M, Zhu Z X, et al. *Talanta*, 2021, 231: 122138.
- [16] Castello A, Alvarez M, Verdu F. *Coloration Technology*, 2002, 118(6): 316.
- [17] Humphreys J D, Porter G, Bell M. *Forensic Science International*, 2008, 178(1): 46.
- [18] Vanderwee J, Porter G, Renshaw A, et al. *Forensic Science International*, 2011, 204(1-3): 74.
- [19] Matuszewski S, Szafalowicz M. *Journal of Forensic Sciences*, 2013, 58(5): 1310.
- [20] SHEN Dun-pu, WANG Meng, YU Hai-feng, et al(沈敦璞, 王 猛, 于海峰, 等). *Journal of Liaoning University • Natural Science Edition(辽宁大学学报 • 自然科学版)*, 2019, 46(1): 79.
- [21] Wang M, Zhu Y, Mao C B. *Langmuir*, 2015, 31(25): 7084.
- [22] ZHU Zhong-xu, WANG Meng, LI Ming, et al(朱中旭, 王 猛, 李 明, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2021, 49(2): 237.
- [23] Li Y, Xu L R, Su B. *Chemical Communications*, 2012, 48(34): 4109.
- [24] Algarra M, Radotic K, Kalauzi A, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 812: 228.
- [25] He Y Y, Xu L R, Zhu Y, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(46): 12609.
- [26] Xu L R, Li Y, Li S H, et al. *Analyst*, 2014, 139(10): 2332.
- [27] Wang M, Li M, Yu A Y, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(51): 28110.
- [28] Wang M, Li M, Yang M Y, et al. *Nano Research*, 2015, 8(6): 1800.
- [29] Wang M. *RSC Advances*, 2016, 6(43): 36264.
- [30] Li B Y, Zhang X L, Zhang L Y, et al. *Dyes and Pigments*, 2016, 134: 178.
- [31] Singh P, Singh H, Sharma R, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(47): 11180.
- [32] Li Y Q, Xu C Y, Shu C, et al. *Chinese Chemical Letters*, 2017, 28(10): 1961.
- [33] Rohini B S, Nagabhushana H, Darshan G P, et al. *Applied Nanoscience*, 2017, 7: 815.
- [34] Yadav H J A, Eraiah B, Nagabhushana H, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(3): 2061.
- [35] Renuka L, Anantharaju K S, Vidya Y S, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 210: 97.
- [36] Basavaraj R B, Nagabhushana H, Darshan G P, et al. *Dyes and Pigments*, 2017, 147: 364.
- [37] Park S J, Kim J Y, Yim J H, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 741: 246.
- [38] Li F, Liu S Q, Qi R Y, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727: 919.
- [39] Chen C L, Yu Y, Li C G, et al. *Small*, 2017, 13(48): 1702305.
- [40] Wang J, Ma Q Q, Liu H Y, et al. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(23): 12764.
- [41] Park J Y, Yang H K. *Dyes and Pigments*, 2017, 141: 348.
- [42] Jin X D, Xin R, Wang S F, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 244: 777.
- [43] Yan L, Yu Y L, Xia Z N. *Science China-Chemistry*, 2018, 61(5): 619.
- [44] Marappa B, Rudresha M S, Basavaraj R B, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 264: 426.
- [45] Deepthi N H, Darshan G P, Basavaraj R B, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255: 3127.
- [46] Babu K R V, Renuka C G, Nagabhushana H. *Ceramics International*, 2018, 44(7): 7618.
- [47] Babu K R V, Renuka C G, Basavaraj R B, et al. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(2): 134.
- [48] Yogananda H S, Nagabhushana H, Darshan G P, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 745: 874.
- [49] Suresh C, Nagabhushana H, Darshan G P, et al. *Arabian Journal of Chemistry*, 2018, 11(4): 460.
- [50] Cui J B, Xu S Y, Guo C, et al. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(22): 11592.
- [51] Dhanalakshmi M, Nagabhushana H, Sharma S C, et al. *Materials Research Bulletin*, 2018, 102: 235.
- [52] Komahal F F, Nagabhushana H, Basavaraj R B, et al. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(9): 1991.
- [53] Navami D, Basavaraj R B, Sharma S C, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 762: 763.
- [54] Venkataravanappa M, Basavaraj R B, Darshan G P, et al. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36(7): 690.
- [55] Park S J, Kim J Y, Yim J H, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 741: 246.
- [56] Dhanalakshmi M, Nagabhushana H, Darshan G P, et al. *Materials Research Bulletin*, 2018, 98: 250.
- [57] Park J Y, Park S J, Kwak M, et al. *Journal of Luminescence*, 2018, 201: 275.
- [58] Suresh C, Nagabhushana H, Basavaraj R B, et al. *Journal of Colloid Interface Science*, 2018, 518: 200.
- [59] Muniswamy D, Nagabhushana H, Basavaraj R B, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(4): 5214.
- [60] Sandhyarani A, Kokila M K, Darshan G P, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 1135.
- [61] Jiang B P, Yu Y X, Guo X L, et al. *Carbon*, 2018, 128: 12.

- [62] Peng D, Liu X, Huang M J, et al. Dalton Transactions, 2018, 47(16): 5823.
- [63] Yadav H J A, Eraiah B, Basavaraj R B, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 742: 1006.
- [64] Singh H, Sharma R, Bhargav G, et al. New Journal of Chemistry, 2018, 42(15): 12900.
- [65] Sharma R, Thiagarajan S K, Ramamurthy P. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 258: 184.
- [66] Liu R, Song Z, Li Y, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 259: 840.
- [67] HUANG Rui, PENG An(黄 锐, 彭 安). Scientia Sinica Chimica(中国科学: 化学), 2019, 49(12): 1454.
- [68] Wang Z L, Jiang X, Liu W B, et al. Science China-Chemistry, 2019, 62(7): 889.
- [69] Sandhyarani A, Basavaraj R B, Darshan G P, et al. Optik, 2019, 181: 1139.
- [70] Shilpa C J, Basavaraj R B, Darshan G P, et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 2019, 376: 288.
- [71] Shao J Y, Yan J H, Li X G, et al. Dyes and Pigments, 2019, 160: 555.
- [72] Dhanalakshmi M, Basavaraj R B, Darshan G P, et al. Microchemical Journal, 2019, 145: 226.
- [73] Algarrá M, Bartolic D, Radotic K, et al. Talanta, 2019, 194: 150.
- [74] Wang M, Shen D P, Zhu Z X, et al. Materials Today Advances, 2020, 8: 100113.
- [75] YU Hai-feng, SHEN Dun-pu, JU Jin-sheng, et al(于海峰, 沈敦璞, 鞠金晟, 等). Imaging Science and Photochemistry(影像科学与光化学), 2019, 37(6): 508.
- [76] Wang J K, He N, Zhu Y L, et al. Chemical Communications, 2018, 54(6): 591.
- [77] Leggett R, Lee-Smith E E, Jickells S M, et al. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(22): 4100.
- [78] Gao F, Han J X, Zhang J, et al. Nanotechnology, 2011, 22(7): 075705.
- [79] Li K, Qin W W, Li F, et al. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(44): 11542.
- [80] Ding L F, Peng D, Wang R N, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 856: 158160.
- [81] LI Ming(李 明). Chemical Research and Application (化学研究与应用), 2020, 32(7): 1207.
- [82] Gao F, Han J, Lv C F, et al. Journal of Nanoparticle Research, 2012, 14(10): 1191.
- [83] Peng D, Huang M, Xiao Y, et al. Chemical Communications, 2019, 55: 10579.
- [84] Yuan C J, Li M, Wang M, et al. Electrochimica Acta, 2021, 370: 137771.

Research Progress on Evaluating the Effects of Nanomaterial-Based Development of Latent Fingerprints

LI Ming^{1,2}, NI Long¹, WANG Meng^{1,2*}, ZHU Zhong-xu¹, YUAN Chuan-jun^{1,2}, WU Jian^{3*}

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

2. Research Centre of Crime Governance in the New Era, Criminal Investigation Police University of China, Shenyang 110035, China

3. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

Abstract Researches on latent fingerprint development using novel nanomaterials including quantum dots, metal and metal oxide nanomaterials, rare-earth doped up- and down-conversion luminescent nanomaterials, carbon dots, metal-organic frameworks, and aggregation-induced emission materials have mushroomed in recent years, resulting in the emergence of nanomaterial-based development of latent fingerprints. Fingerprint development employing nanomaterials has some outstanding advantages such as simple operation, flexible approach, remarkable effect, and wide applicability, which can be served as an important supplement to the traditional techniques. So far, most studies have focused on discovering new nanomaterials and the advancement of new methods for latent fingerprint development. However, research on the influence factors and the comprehensive evaluations for the effects of fingerprint development still remains scattered and unsystematic. The accurate evaluation of fingerprint development effects is of great significance to the reasonable selection of developing methods and the objective assessment of physical evidence. In this review, we systematically summarized the evaluation methodologies on the effects of nanomaterial-based development of latent fingerprints from four aspects, namely, contrast, sensitivity, selectivity, and toxicity. In addition, the influence factors on the effects of latent fingerprint development were discussed in detail. It was summarized that the optical property of the nanomaterials had great effects on the developing contrast, the morphology and size of the nanomaterials had great effects on the developing sensitivity, and the adsorption performance and surface characteristic of the nanomaterials had great effects on the developing selectivity. At the end of this review, we also put forward some prospects for the nanomaterial-based development of latent fingerprints. From the perspective of developing materials, the nanomaterials should be involved in

the transition from single luminescent property to multiple luminescent properties, from direct use of available nanomaterials to elaborate control of particle morphology and size, from simple surface treatment to targeted molecule modification, from toxic materials to non-toxic materials. From the perspective of developing strategies, the methods should be involved in the transition from strong background noise to weak fluorescent interference, from clear visualization of minutiae to distinct development of sweat pores, from physical adsorption mechanism to targeted molecule recognition, from effective development of trace evidence to nondestructive detection of biological evidence. While only focusing on improving the effects of fingerprint development, we also suggest researchers pay more attention to the evaluation of development effects, which will greatly promote fingerprint development techniques to play an important role in forensic sciences.

Keywords Fingerprint development; Nanomaterials; Luminescence; Contrast; Sensitivity; Selectivity; Toxicity

(Received Apr. 30, 2021; accepted Jul. 5, 2021)

* Corresponding authors

关于《光谱学与光谱分析》调整审稿费收费标准的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者：我刊自 2018 年 7 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 200 元/篇，在您投稿之前，为免受经济损失，请您必须考虑：

1. 没有创新的一般性稿件，请您不要投稿。
2. 没有国家级基金资助的稿件，请您不要投稿。
3. 不是光谱专业的稿件，请您不要投稿。
4. 与其他文章重合率超过 10% 的稿件，请您不要投稿。

所投稿件经初审通过后，作者会收到缴纳审稿费的通知。请作者及时从我刊网站(<http://www.gpxygpx.com>)查询稿件是否处于交审稿费状态，在收到通知后，请及时缴纳审稿费；如在 10 天之内没有收到您的审稿费，被视为自动放弃，我刊不再受理。交费后我刊开据增值税电子普通发票，并传至作者提供的电子邮箱，作者可自行打印。

联系电话：010-62181070, 62182998

电子邮箱：chngpxygpx@vip.sina.com

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱！

《光谱学与光谱分析》期刊社

2018 年 6 月 30 日