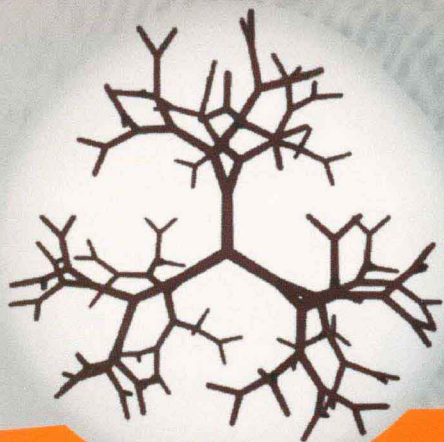




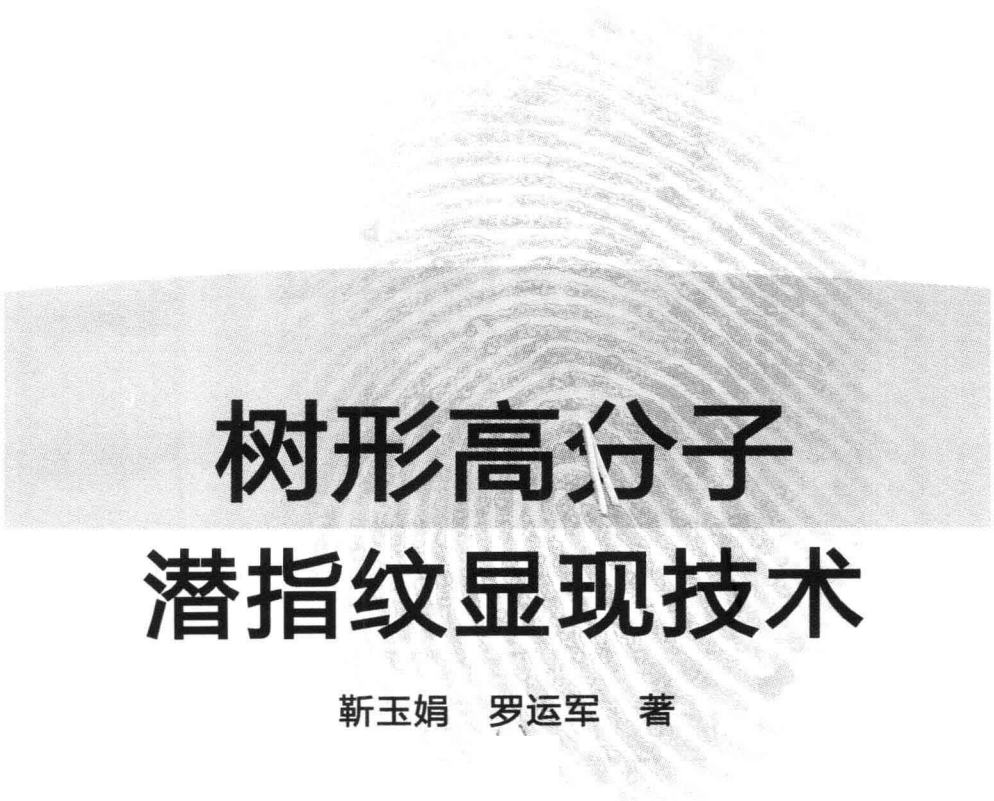
树形高分子 潜指纹显现技术

靳玉娟 罗运军 著

SHUXING GAOFENZI
QIANZHIWEN
XIANXIAN JISHU



化学工业出版社



树形高分子 潜指纹显现技术

靳玉娟 罗运军 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统介绍了树形高分子这种近年来新发展起来的新型高分子在潜指纹显现中的应用研究。详细介绍了传统的指纹显现方法、存在的问题、树形高分子的优势及其在指纹显现领域的最新应用成果,包括聚酰胺-胺树形高分子自身荧光性能的研究及其在指纹显现中的应用,以聚酰胺-胺树形高分子为模板合成的 CdS 量子点/树形高分子纳米复合材料、CdSe 量子点/树形高分子纳米复合材料的制备、结构性能表征以及指纹显现规律,并对显现指纹的原理进行了论述。

本书交叉融汇了多个学科,包括材料学、化学、光学、纳米学、刑侦学等,可供公安系统刑侦人员以及其他从事指纹显现的科研人员参考,也可供从事超支化聚合物、树形高分子或量子点制备、研究的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

树形高分子潜指纹显现技术/靳玉娟,罗运军著. —北京:化学工业出版社,2012.5
ISBN 978-7-122-13733-3

I. 树… II. ①靳…②罗… III. 高分子材料-应用-指纹鉴定-研究 IV. D918.91-39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 039459 号

责任编辑:王苏平

文字编辑:王 琪

责任校对:宋 玮

装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:化学工业出版社印刷厂

850mm×1168mm 1/32 印张 5 $\frac{1}{4}$ 字数 128 千字

2012 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

前 言

指纹具有因人而异、终生不变、触物留痕和特征点可识别的特点，指纹鉴定是进行个人识别最可靠的方法之一，科学正确地提取和显现指纹对展开侦察工作和惩治罪犯具有重要意义。而指纹也历来被司法界公认为“证据之王”。

在法庭科学中，指纹鉴定可以查证、揭露和证实犯罪；在事故中，可以通过受难者的指纹确定其身份；在临床医学中，指纹可以为诊断疾病提供信息和依据；在日常生活中，通过个人指纹数据可以确定证件注册者与持有者是否同一，也是安防、安检及商务活动中重要的身份识别技术。随着计算机技术的普及和指纹自动识别系统的推广，指纹技术将发挥越来越重要的作用。

材料自身性能及其与指纹的有效结合程度是指纹显现过程中的关键因素，而传统的指纹显现材料对指纹的选择性不好，容易吸附在客体表面，造成背景干扰，影响分辨率。因此，寻求新型的能与指纹残留物进行靶向结合的显现材料是目前法庭科学界研究的重要方向。

聚酰胺-胺（PAMAM）树形高分子是近二十多年来才发展起来的一种新型高分子材料，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球状化合物。它由密集的支链和外围基团构成，在分子内部形成了纳米级的空腔，可溶于水，具有一定的荧光发射性能。

本书系统介绍了传统的指纹显现方法、存在的问题、PAMAM 树形高分子的优势以及 PAMAM 树形高分子、以 PAMAM 树形高分子为模板制备的量子点/树形高分子纳米复合材料在指纹显现中的最新应用研究,并对其显现指纹的原理进行了论述。

本书共分 5 章。第 1 章为指纹显现概况,包括指纹的分类、组成、显现历史及传统显现方法等;第 2 章为聚酰胺-胺树形高分子显现指纹;第 3 章为 CdS 量子点/树形高分子纳米复合材料显现指纹;第 4 章为 CdSe 量子点/树形高分子纳米复合材料显现指纹;第 5 章为指纹显现原理。

本书交叉融汇了多个学科,包括材料学、化学、光学、纳米学、刑侦学等,可供公安系统刑侦人员以及其他从事指纹显现的科研人员参考,也可供从事超支化聚合物、树形高分子或量子点制备、研究的技术人员参考,有望在目前传统指纹提取显现的基础上,进一步提高指纹的显现能力和精度。

此外,书中所述荧光性树形高分子及其与量子点组成的纳米复合材料除在潜指纹显现领域具有广泛的应用前景外,还适用于癌细胞成像等生命科学领域的研究,是一种潜在的具有较大应用价值的荧光标记物,有望促进材料学和其他相关交叉学科的发展。

本书由靳玉娟、罗运军撰写,靳玉娟撰写第 1~4 章,共计 111 千字;罗运军撰写第 5 章和附录部分,共计 17 千字。

目前,对于潜指纹显现用新型材料的研究还在进行,某些观点和理论没有定论,随着科学的发展,本书的一些观点和提法需要不断更新。由于编者水平、时间有限,书中可能会存在

一些不足，恳请读者提出宝贵意见。

本书的出版得到了北京市教育委员会科技计划面上项目(KM201210011010)和北京工商大学学术专著出版资助项目资助，在此表示感谢！

编 者

2012 年 2 月

目 录

第 1 章 指纹显现技术概况	001
1.1 指纹分类及组成	003
1.1.1 指纹分类	003
1.1.2 指纹组成	004
1.2 指纹显现历史	005
1.3 传统指纹显现方法概述	006
1.3.1 物理显现法	007
1.3.2 化学显现法	010
1.3.3 光学显现法	013
1.3.4 仪器检验法	014
1.3.5 光致发光法	015
1.4 指纹技术发展趋势	023
参考文献	025

第 2 章 聚酰胺-胺树形高分子显现指纹	031
2.1 聚酰胺-胺树形高分子简介	033
2.2 聚酰胺-胺树形高分子荧光性能研究	036
2.2.1 激发波长的影响	037
2.2.2 浓度的影响	044
2.2.3 pH 的影响	051
2.2.4 浓度的影响	057

2.3	荧光性聚酰胺-胺树形高分子显现指纹	059
2.3.1	pH 的影响	059
2.3.2	浓度的影响	060
2.3.3	浸泡时间的影响	063
2.3.4	PAMAM 树形高分子代数的影响	064
2.3.5	陈旧时间的影响	066
2.3.6	激发光源的影响	067
2.3.7	显现率考察	071
2.4	结论与展望	071
	参考文献	072

第 3 章 CdS 量子点/树形高分子纳米复合材

料显现指纹

075

3.1	引言	077
3.2	Cd^{2+} /PAMAM 树形高分子络合作用研究	078
3.2.1	配位平衡时间的测定	078
3.2.2	温度对平衡时间的影响	080
3.2.3	pH 对络合体系的影响	081
3.2.4	PAMAM 与 Cd^{2+} 离子最大饱和配位数的 确定	084
3.2.5	PAMAM 与 Cd^{2+} 配合物红外光谱图	085
3.2.6	PAMAM 与 Cd^{2+} 配合物结构图	087
3.3	CdS/PAMAM 树形高分子纳米复合材料的制备	089
3.3.1	制备原理	089
3.3.2	溶剂的影响	090
3.3.3	PAMAM 树形高分子端基类型的影响	092
3.3.4	负载比的影响	094

3.3.5 CdS 量子点与 PAMAM 树形高分子间的相互作用	097
3.4 CdS/PAMAM 树形高分子纳米复合材料显现指纹	099
3.4.1 溶剂的影响	099
3.4.2 指纹陈旧时间的影响	101
3.4.3 高负载比的影响	107
3.4.4 Cd^{2+} 离子与 PAMAM 树形高分子负载比的影响	109
3.4.5 PAMAM 树形高分子端基类型的影响	110
3.5 结论与展望	111
参考文献	112

第 4 章 CdSe 量子点/树形高分子纳米复合材料显现指纹 115

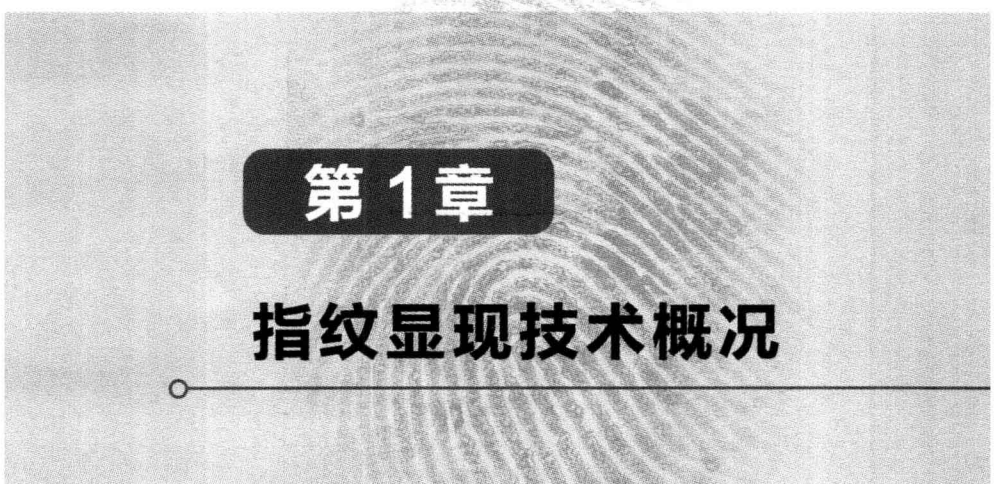
4.1 引言	117
4.2 CdSe 量子点/PAMAM 树形高分子纳米复合材料的制备	118
4.2.1 制备过程及原理	118
4.2.2 溶剂的影响	119
4.2.3 端基类型的影响	121
4.2.4 PAMAM 树形高分子代数的影响	122
4.2.5 pH 的影响	124
4.2.6 Cd^{2+} 离子与 PAMAM 树形高分子负载比的影响	125
4.2.7 金属离子的影响	127
4.3 CdSe 量子点/PAMAM 树形高分子纳米复合材料	

显现指纹	132
4.3.1 激发波长的影响	132
4.3.2 滤光片的影响	133
4.3.3 金属离子的影响	134
4.4 结论与展望	135
参考文献	135

第 5 章 树形高分子潜指纹显现原理 137

5.1 引言	139
5.2 化学偶联	139
5.2.1 $-\text{NH}_2$ 端基	139
5.2.2 $-\text{COOCH}_3$ 端基	142
5.3 物理吸附	145
5.4 化学偶联与物理吸附综合作用	146
5.5 结论与展望	147
参考文献	148

附录 149



第 1 章

指纹显现技术概况

1.1 指纹分类及组成

指纹，也称手印，有广义和狭义之分。广义的指纹包括指头纹、指节纹和掌纹。狭义的指纹是指人的手指末端内侧指球的表面花纹，它在人体胚胎发育的第3~4月开始生长，第6月完全形成。

每个人的指纹都是其特有的一种符号，因人而异、因指而异，具有唯一性；在无特殊外力作用下，乳突花纹形态和纹线细节特征不会因为年龄的改变而改变，具有终生不变性；手指末端感觉灵敏，同物体接触的机会最多，且皮肤表面布满汗液和皮脂，触物留痕；此外，指球表面花纹图形整齐规律易于显现，因此对于刑事案件，犯罪分子遗留在现场的指印，就是揭露其犯罪和锁定其身份的最有利的证据。而指纹也历来被司法界公认为“证据之王”。

指纹与指印在字面上有区别，指纹是手指第一节手掌面皮肤上的乳突线花纹，指印则是这个乳突线花纹留下的印痕，但是在司法实践中，约定俗成，指纹与指印通用。

1.1.1 指纹分类

指纹学重点研究指纹的纹理结构。纹型是指纹的基本分类，按照我国指纹分析法，根据中心花纹和三角的形状指纹大致分为三大类型：弓型纹、斗型纹、箕型纹，如图1-1所示。仅仅依靠图案类型来分辨指纹是远远不够的，这只是一个粗略的分类，通过此种分类使得在大数据库中搜寻指纹更为方便。其他指纹都是由这三种基本类型的指纹衍生而来的。



图 1-1 指纹类型示意图

在通常情况下，在犯罪现场获得的指印可分为以下三种：
 ①可塑性指纹，是指那些印在蜡、口香糖、泥土等可塑性客体表面的指纹；
 ②可见指纹，是指那些有颜色（如血、涂料或墨水等）的手指留下的指纹；
 ③潜指纹，又名“隐性指纹”，顾名思义，是指那些隐蔽看不见的指纹（如汗液指纹、油脂性指纹等）。本书主要针对潜指纹显现技术进行论述。

1.1.2 指纹组成

留下潜指纹的原因主要是人的手指皮肤上存在大量的汗腺和皮脂腺，只要生命活动存在，就不断地有汗液、皮脂液排出，因此，只要手指接触物体表面，就会自动留下印痕。

指印摁捺后，留在客体表面的腺体分泌残留物较少，约为 0.1mg，除水分外，其组成如图 1-2 所示。部分为无机组分，如氯化钠、氯化钾等，其余为有机组分，如类脂、蛋白质、氨基酸等，其中类脂含量较大，约占总组分的 90%。指纹的组成及相对含量因人而异，环境因素的变化（如温度、湿度、压力等）会影响分泌物的产生速度，并且年龄、性别、饮食及药物作用等因素也会影响分泌物的组成。

摁捺在不同客体表面的指纹残留物组成及变化也不同。对于常见的摁捺指印的客体，一般分为渗透性、半渗透性和非渗

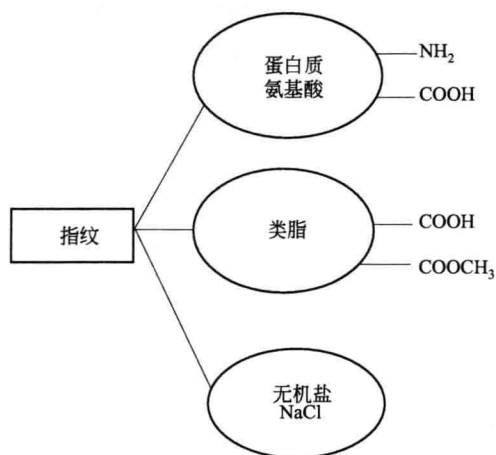


图 1-2 指纹残留物化学成分

透性三大类：渗透性客体是指对摁捺在其上的指印产生快速吸收的客体，如纸张、纺织物等；非渗透性客体则是指对摁捺在其上的指印不产生吸收的客体，如玻璃、金属、塑料等；半渗透性客体是介于以上两种客体之间，对指印的吸收速度低于渗透性客体，而高于非渗透性客体。实践中，适用于某一类客体的指印显现技术并不一定能通用于所有客体。

此外，若指纹残留物在客体表面停留较长时间，其组分会随温度、光照、时间变化发生化学分解或因与其他外物接触而转移，因此，指纹残留物的组成是多种因素综合作用的结果。

1.2 指纹显现历史

在指纹被用于个人显现前，人们曾经使用过许多方式，如奴隶社会和封建社会用断手、割耳、刺面作为犯罪标记。照

相术的发明为辨认相貌创造了条件，但化妆术又成了对付照相显现的有效手段。1879年，法国人类学家和贝迪永发明人体测量法，其方法为人体测量、特征描述和照相的结合，曾在西方国家兴盛一时，但仍不能准确无误地显现个人。曾经在美国里芬沃斯拘留所里的两个犯人，不仅姓氏相同（都姓威斯特，一个叫威尔，另一个叫威廉）、面貌相似、11项人体测量数据也一致，但二人的食指指纹却完全不同。著名的“威斯特案件”证明了指纹显现是对人身份进行显现的最可靠依据之一。

1901年，苏格兰正式废除人体测量法，选择使用指印鉴定法，随后其他国家也相继取而代之。虽然后期英国莱斯特大学的 Jefferreys 教授发明了 DNA 鉴别技术，极大地推进了身份鉴别技术的发展，但由于此方法具有操作复杂、耗时、成本高和易被污染等缺点，因此，手印依然是多数执法机构的首选身份显现方法。因而，如何有效地显现现场遗留的指纹就成为法庭技术人员攻关的难点。

1.3 传统指纹显现方法概述

“可塑性指纹”和“可见指纹”容易发现和提取，但对于潜指纹就必须运用可靠方法，对其进行显现。潜指纹显现的原理是使用一种光线或物质作用于指印的组分，使肉眼不可见的指印变为可见。

1877年，法国医生 Aubert 在研究皮肤病和腺体分泌的过程中，将硝酸银溶液涂在纸上显现出了汗液手印^[4]，从而成为手印显现技术鼻祖。经过一百多年的发展，指纹显现技术已经发展成为综合物理、化学、生物科学等多门自然科学于一身的

专业技术。现在常用的指纹显现方法包括如下几种。

1.3.1 物理显现法

物理显现法是利用指纹残留物与显现试剂之间的黏附作用，将显色物质吸附于指纹上，并使之与背景形成反差，从而显出指纹。当潜指纹残留物中的有效物质含量为 500~1000ng 时，可以用物理显现法实现清晰的显现。具体分为以下六种方法。

(1) 粉末显现法 粉末显现法主要利用指纹中的汗液和油脂等对粉末的亲合作用，在各种指纹显现方法中，是使用最普遍、最简单的方法。常用的粉末有铝粉、青铜粉、磁性粉、荧光粉等。粉末显现法可以追溯到 19 世纪 90 年代，许多当时的科学家，如法国的 Forgeot、南美的 Sanchez、德国的 Heindl、罗马尼亚的 Richard、阿根廷的 Vucetich 等都进行了这方面的研究^[5]，并确定了粉末的最佳形状和粒径范围。粉末显现法具有操作简单、成本低和显现速度快的优点，但其缺陷也是显而易见的，如容易悬浮在空气中对技术人员健康造成威胁，不能显现潮湿、水浸客体上的指纹，不能显现黏性指纹、灰尘指纹、血指纹，而且受指纹残留物量的影响，随着指纹的老化，残留物的吸附力逐渐降低，对陈旧手印的显现率低等。此外，粉末显现法还容易破坏指纹纹线细节而使之失去鉴定价值，据统计，粉末显现法显现出的手印有约 10% 难以显现和鉴定。

(2) 小颗粒悬浮液显现法 小颗粒悬浮液是将粉末颗粒、表面活性剂和水按一定比例配制而成的指纹显现试剂，它利用指纹残留物中不溶于水的油脂和汗垢对悬浮液中颗粒的吸附作用，使客体上指纹表面形成颗粒涂层，从而显现指纹。起初，使用的粉末颗粒是二硫化钼，目前多种金属及金属氧化物已经