

doi: 10.12452/j.fxcxb.26060803

生物质碳点复合粉末在潜指纹显现中的应用

王仲来*, 高子滢, 吴鹏, 李英德

(甘肃政法大学 公安分院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 以天然绿萝叶为碳源, 制备了R-CD@Al₂O₃和R-CD@SiO₂两种碳点复合荧光粉末, 开展了其在潜指纹显现中的应用。采用Al₂O₃和SiO₂作为基质, 不仅有效抑制了碳点(CDs)的聚集诱导猝灭(ACQ)效应, 还完整保留了其优异的荧光特性, 在潜指纹显现中表现出了灵敏度高、稳定性好和适用范围宽等优点。复合粉末粒径均匀(约为2~6 μm)且分散性良好, 在365 nm紫外光激发下呈明亮的红色荧光, 能够清晰显现非渗透性客体和非渗透性客体表面潜指纹的一、二级特征; 除红色和具有自发荧光的客体外, 对黑、白、蓝、绿等颜色的客体表现出了优异的抗干扰能力。吸附机理分析表明复合粉末与指纹间的物理吸附作用在宏观上掩盖了基质表面化学性质的差异, 致使两种粉末表现出相近的显现效果。该研究为生物质碳点复合荧光粉末在潜指纹显现中的应用及复杂客体显现技术的优化提供了有价值的参考依据。

关键词: 生物质碳点; 复合荧光粉末; 潜指纹显现; 抗聚集诱导猝灭

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-13

Application of Biomass-derived Carbon-dot Composite Powder in Latent Fingerprint Development

WANG Zhong-lai*, GAO Zi-ying, WU Peng, LI Ying-de

(School of Public Security, Gansu University of Political Science and Law, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Two types of carbon dot (CD)-based composite fluorescent powders, R-CD@Al₂O₃ and R-CD@SiO₂, were synthesized using natural *Epipremnum aureum* leaves as the carbon source, and their application in latent fingerprint development was investigated. Employing Al₂O₃ and SiO₂ as the matrix not only effectively suppressed the aggregation-caused quenching in CDs but also fully preserved their excellent fluorescence properties. Consequently, both powders demonstrated high sensitivity, good stability, and broad applicability in latent fingerprint development. The as-prepared composite powders exhibited excellent dispersibility and uniform particle sizes ranging from 2 to 6 μm. Under 365 nm ultraviolet light excitation, they emitted bright red fluorescence, thus enabling the clear visualization of Level 1 and Level 2 ridge details on nonporous and semi-porous substrates. Furthermore, they demonstrated outstanding anti-interference capabilities against various colored backgrounds—including black, white, blue, and green—except for red backgrounds and substrates with intrinsic fluorescence. The mechanistic analysis indicated that physical adsorption between the powders and fingerprint residues macroscopically overcame the inherent disparities in the surface chemical properties of substrates, thus resulting in equivalent development for both powders. This study provides valuable insights into the application of biomass-derived CD composites for latent fingerprint development and the optimization of visualization techniques for challenging substrates.

Key words: biomass-derived carbon dots; composite fluorescent powder; latent fingerprint development; anti-aggregation-caused quenching

指纹图像的细节特征是指纹识别的核心依据, 研发快速、清晰的潜指纹(LFPs)显现技术始终是刑事科学技术领域的重要研究方向^[1-2]。粉末刷显法操作简便、成本低廉, 在玻璃、塑料、金属等非渗透性客体潜指纹显现中得到了广泛应用。然而, 传统的金粉、银粉、磁性粉及荧光粉末等显现材料普遍存在易受客体颜色干扰、低残留量潜指纹的纹线连续性和细节还原度差等不足^[3-5]。相较于传统刷显

收稿日期: 2026-06-08; 修回日期: 2026-08-13

基金项目: 甘肃政法大学重点项目(GDF2024XZD15)

* 通讯作者: 王仲来, 博士, 教授, 研究方向: 物证分析技术, E-mail: wzl7011@gsupl.edu.cn

粉末, 碳点(CDs)作为一种新兴的荧光纳米材料, 具有发光性能可精准调控、对比度更加明显、选择性更优异和灵敏度更高等独特优势, 在潜指纹显现研究中得到了广泛关注, 成为该领域研究的热点方向^[4, 6-8]。CDs在溶液中常表现出较强荧光, 转入固态后却可能因 π - π 堆积、能量转移和粒子间距离缩短而产生聚集诱导猝灭(ACQ)效应^[7, 9]。另外, 直接将纯CDs作为刷显指纹粉末使用时, 还会面临对指纹纹线的吸附选择性不足等问题。

CDs的发光性能主要来源于碳核和表面态发光, 调控它们之间的组装和作用方式可以调控其发光特性^[1, 10-12]。将CDs分散在硅胶^[8, 10, 13]、淀粉^[7, 14]和无机盐^[15]等基质材料中, 一方面能够抑制CDs聚集引起的表面态吸收和无辐射跃迁, 另一方面能够增强其对指纹的亲合力, 因而通过基质与CDs组合所制备的复合粉末材料在兼具荧光特性和较强吸附性的同时, 又能够消除ACQ效应的干扰, 增强荧光强度和对潜指纹的显现效果。

生物质材料自身常富含氮、硫等有利于增强荧光性能的杂原子, 因此适合用于CDs的绿色制备, 且展现出了优良的荧光性质^[11, 16-18]。溶剂热法因操作简便、反应条件温和, 固态粉末的尺寸和荧光性能可以通过调控反应参数和功能化修饰进行调控等显著优势, 成为CDs制备的常用方法。本研究以绿萝叶为生物质碳源, 利用溶剂热法制备了红色荧光碳点(R-CD), 进一步构建了R-CD@Al₂O₃和R-CD@SiO₂两种复合荧光粉末, 并探究了其在潜指纹显现领域的应用潜力。研究显示, 所得复合荧光粉末不仅有效抑制了固体CDs常见的ACQ效应, 还展现出优异且稳定的荧光性能。在此基础上, 通过对比分析基质表面化学性质与显现效果之间的构效关系, 揭示了复合粉末的界面吸附机理, 合理解释了不同基质上显现效果趋同的原因, 为复合粉末的设计与机理研究提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂和材料

电子天平(FA2004, 上海舜宇恒平科技有限公司); 加热磁力搅拌器(KSM-171B, 精骊科技上海有限公司); 手持式多波段光源(F911A, 深圳九天星科技发展有限公司); 电热鼓风干燥箱(BGZ-140, 上海博迅医疗生物仪器股份有限公司); 分析天平(GL124-1SCN, 上海舜宇恒平天平科学仪器有限公司); 移液器(5 000 μ L, 大龙兴创实验仪器(北京)股份公司); 真空冻干干燥机(DYYB-10, 上海德洋意邦仪器有限公司); 荧光分光光度计(FL8500, 美国珀金埃尔默); 傅里叶变换红外光谱仪(IS50, FTIR, 美国赛默飞世尔科技公司); 紫外-可见分光光度计(UV-360, 日本岛津公司); 扫描电子显微镜(ZEISS Sigma360, SEM, 德国卡尔蔡司); 聚四氟乙烯水热合成反应釜(SCRS, 国药集团化学试剂有限公司); 单反相机(Canon EOS800D, 日本佳能公司); 软质指纹刷(羊毫刷, 刷毛直径约15 mm); 玻璃研钵; 0.22 μ m有机尼龙滤膜及过滤装置。

绿萝叶片(实验室盆栽培养, 选取新鲜无病虫害的叶片); 无水乙醇(分析纯)、纳米氧化铝(γ 相, 粒径50 nm)、纳米二氧化硅(粒径15 nm)(国药化学试剂有限公司); 超纯水(实验室水净化系统, Thermo Scientific, USA, 电阻率18.2 M Ω)。所有试剂均直接使用, 无需进一步纯化。玻璃片、硬质塑料(无色、纯色)、人造皮革、纯色塑料板(黑、红、白、蓝、绿色等)、普通A4打印纸等材料均取自实际生活。

1.2 复合粉末的制备

将用去离子水清洗干净的新鲜绿萝叶片置于60 $^{\circ}$ C烘箱中, 干燥6 h后研磨成细粉。称取1.0 g绿萝叶粉末与15 mL无水乙醇混合均匀, 转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中。将反应釜置于烘箱中150 $^{\circ}$ C下反应4 h, 反应结束后自然冷却至室温, 所得粗产物经滤膜过滤, 得到澄清的黄褐色液体(R-CD乙醇溶液), 随后置于4 $^{\circ}$ C冰箱中避光保存备用。

准确称取300 mg纳米Al₂O₃粉末, 分别加入1~5 mL上述R-CD溶液中。室温下磁力搅拌1 h, 使R-CD充分吸附于基质表面; 随后将混合物在60 $^{\circ}$ C下干燥24 h; 干燥后的混合物呈块状, 经仔细研磨后得到淡黄色均匀的复合粉末(R-CD@Al₂O₃); 以SiO₂为基质的复合粉末(R-CD@SiO₂)的制备采用相同处理方法。制备完成后密封于棕色样品管中, 并置于干燥器中保存。

为测定R-CD乙醇溶液中CD的含量, 采用移液器准确移取4.5 mL溶液置于离心管中后放入40 $^{\circ}$ C

真空干燥箱中预干燥 24 h，以除去试管中绝大部分乙醇溶剂。向处理后的样品中加入适量去离子水，充分振荡使其分散完全，密封管口后于-80 ℃超低温冰箱中冷冻 12 h。将完全冻结的样品迅速转移至真空冷冻干燥机中，持续冻干 24 h 以上，直至样品完全干燥。称重计算后得到 R-CD 乙醇溶液中 CD 的含量为 (0.005 7±0.000 5) g/mL。

1.3 潜指纹样本制备、显现和图像固定

先用肥皂清水洗净双手，自然晾干后轻触额头和鼻尖，使手指表面均匀附着汗液和油脂混合物，随后以中等力度将食指垂直接压于目标客体表面，保持约 1 s 后抬起。用于测试的承痕客体包括玻璃片、硬质塑料、人造皮革、纯色塑料板、普通 A4 打印纸等；遗留时间样本客体为平板无色玻璃，按压指纹后于室内环境中隔尘静置保存，分别采集即刻和停留 30 min、7 d、30 d 的显现图像；连续按压样本则是由同一手指，在玻璃片上分别连续按压 5 次后显现所得。仅在考察遗留时间对显现效果的影响时，指纹刷显需在指定时间进行，其余所有潜指纹样品，均在制备完成后即刻进行刷显。

指纹刷显时，由熟练掌握了指纹刷显方法的同一人，遵循相同的操作程序完成。先用指纹刷蘸取少量复合粉末，在潜指纹上方轻轻弹击刷柄，使粉末均匀散落覆盖客体表面指纹区域；随后用指纹刷顺着指纹纹线方向轻轻刷扫，直至指纹纹线清晰显现；去除多余的粉末后用相机对图像进行固定。调整相机拍照参数至指纹图像效果最佳，最后用 Photoshop 软件进一步处理，以提高图像的清晰度和对比度。

1.4 显现效果评价

为减少主观描述带来的偏差，从指纹的纹线整体连续性、细节特征可辨识度和背景干扰程度 3 个方面对显现效果进行评价，并将指纹质量分为 5 级。纹线整体连续性主要观察潜指纹中心区域和边缘区域是否出现断裂、扩散或粉末堆积；细节特征可辨识度主要观察分歧、结合、终点、小点、短棒和三角等特征是否清晰；背景干扰程度是结合自然光与 365 nm 紫外光下纹线与客体背景的反差进行判断。指纹质量等级及分级依据见表 1，其中 3 级和 4 级指纹可用于指纹鉴定。

表 1 指纹质量评价等级及分级依据
Table 1 Fingerprint quality assessment grades and criteria

Grade	Description
0 级	未显现出指纹，或指纹轮廓模糊辨认困难
1 级	质量差，无完整轮廓，纹线不连续、无细节特征，背景干扰明显
2 级	质量差，轮廓完整，部分纹线模糊，少量细节特征可见，有一定的背景干扰
3 级	质量一般，轮廓完整，轻微纹线断裂或模糊、细节特征清晰，背景干扰弱
4 级	质量好，指纹完整，纹线连续、细节特征清晰，无背景干扰或可忽略

1.5 样品表征

将 R-CD 配制成 0.025 mg/mL 的乙醇溶液进行荧光光谱和紫外-可见吸收光谱表征。荧光光谱扫描频率设置为 240 nm/min，狭缝宽度为 2.5 nm；激发光谱波长扫描范围 200~450 nm，检测波长为 670 nm；发射光谱激发波长为 408 nm，扫描范围 400~800 nm。紫外-可见吸收光谱波长范围为 200~800 nm。SEM 表征首先采用导电贴将样品固定，然后在常温真空干燥 6 h 后于 2 kV 下进行拍摄。FTIR 表征是称取 5 mg 干燥样品与 500 mg 溴化钾充分研磨后在 8 MPa 下压片，分辨率为 4 cm⁻¹，波数范围为 4000~400 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 荧光、紫外-可见光谱分析

由图 1A 可以看出，R-CD 乙醇溶液在日光下呈黄褐色，在 365 nm 紫外光照射下呈明亮红色荧光，其最大激发波长为 408 nm，最大发射波长为 670 nm，且均具有较强的荧光强度。该结果表明，以绿萝叶为碳源制备的 CDs 在乙醇溶液中分散良好，未发生 ACQ 效应，并在 365 nm 紫外光照射下表现出优异的红色荧光性能。图 1B 显示，当激发光的波长在 360~560 nm 范围内改变时，其发射峰表现出了相似的峰形，最大发射波长的位置基本不变，表明 R-CD 具有无激发依赖性，发射波长不会随激发波长的改变而发生变化。

通常生物质 CDs 多为蓝、绿色荧光^[7, 9], 但对于含叶绿素丰富的植物碳源来说, 叶绿素衍生卟啉结构中 C=O 键和 C=N 键的 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁是 CDs 发出红色荧光的重要原因^[11]。R-CD 溶液的紫外-可见光谱 (图 1A) 中, 在 275 nm 和 410 nm 处展现出两个吸收峰, 分别对应 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[19]。这进一步表明在 R-CD 的制备过程中, 绿萝叶片中所含的杂原子进入了 CDs 结构中, 其红色荧光发射特性可归因于体系内大共轭结构的形成与较高的石墨化程度^[20]。另外, 在水热反应中, 乙醇能够促进 CDs 形成过程中氮元素的掺杂, 在 CDs 表面形成较低能级的表面态, 促进荧光发射波长的红移^[21]。

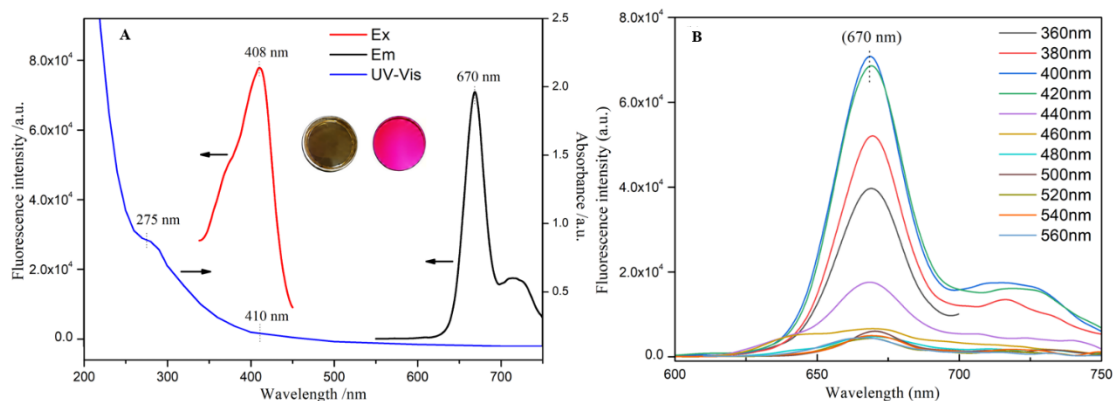


图 1 R-CD 乙醇溶液的荧光激发 (红)、发射 (黑) 光谱和紫外可见吸收 (蓝) 光谱图 (A, 内插图: R-CD 乙醇溶液在自然光 (左) 和 365 nm UV (右) 下的照片) 和不同激发波长下的激发光谱图 (B)

Fig. 1 FL excitation (red), emission (black) spectra and UV-Vis spectra (blue) and emission spectra (A, inset: photographs of R-CD ethanol solution under sunlight and 365 nm UV) at different excitation wavelengths (B) of R-CD ethanol solution

2.2 红外光谱分析

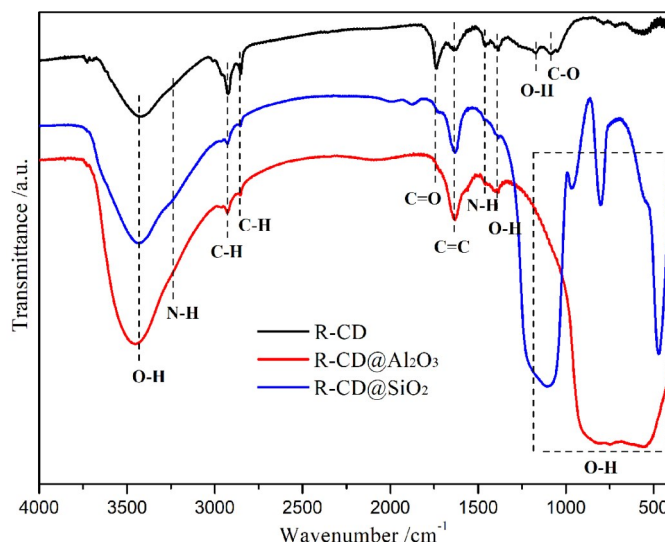


图 2 R-CD 和 R-CD 复合粉末的 FT-IR 光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of R-CD and R-CD composite powders

由图 2 可知, R-CD、复合粉末 R-CD@Al₂O₃ 和 R-CD@SiO₂ 具有相似的红外光吸收谱, ~3433 cm⁻¹ 处有 O—H 的伸缩振动, ~3250 cm⁻¹ 处有 N—H 的伸缩振动, ~2916 cm⁻¹ 和 ~2850 cm⁻¹ 处有 C—H 伸缩振动, ~1738 cm⁻¹ 处有 C=O 的伸缩振动, ~1626 cm⁻¹ 处有 C=C 键的伸缩振动, ~1384 cm⁻¹ 和 ~1083 cm⁻¹ 处有 O—H 的面内变形振动吸收和 C—O 伸缩振动; 另外, R-CD 在 ~1169 cm⁻¹ 处有 O—H 的弱振动吸收, 而 R-CD@Al₂O₃ 和 R-CD@SiO₂ 在 < 1220 cm⁻¹ 处有 O—H 的强吸收振动^[22]。这些结果表明 R-CD、复合粉末 R-CD@Al₂O₃ 和 R-CD@SiO₂ 具有相似的表面基团, 绿萝叶片中的氮元素与 CDs 发生了掺杂作用, 这一结果与 UV-Vis 测试结果一致。在复合粉末制备过程中, 基质的采用不但没有带来 R-CD 粉末表面性质的改变, 而且丰富了复合粉末表面的 O—H 数量, 进而提升了其对指纹残留物的吸附能力。

2.3 复合粉末的 SEM 表征

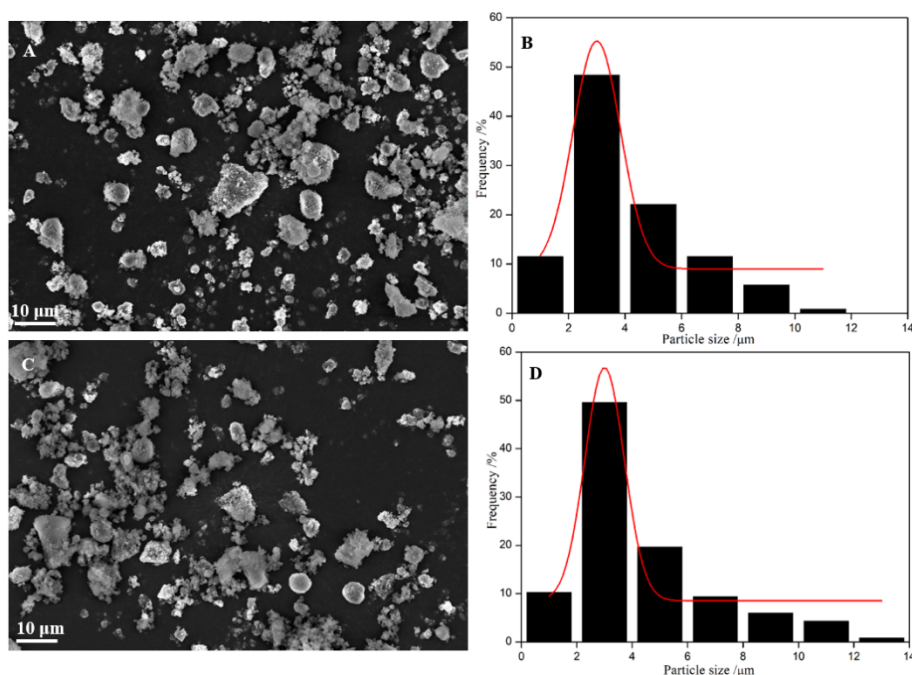


图3 复合粉末R-CD@Al₂O₃ (A, B) 和R-CD@SiO₂ (C, D) 的SEM图
Fig. 3 SEM images of composite powders R-CD@Al₂O₃ (A, B) and R-CD@SiO₂ (C, D)

图3为所制备的两种复合粉末R-CD@Al₂O₃和R-CD@SiO₂的SEM图像。两种复合粉未经干燥和研磨处理后均呈现不规则颗粒状，粒径分布较集中，分散性良好，未观察到团聚现象；粒径主要分布在2~6 μm之间，R-CD@Al₂O₃比R-CD@SiO₂复合粉末的粒径略大。指纹刷显中的标准金粉、银粉和黑粉的粒径通常在15~25 μm之间，较大的粒径经常会造成纹线变宽和纹线模糊等不利结果；而采用纳米材料作为基质制备的R-CD@Al₂O₃和R-CD@SiO₂复合粉末，具有更小的尺寸和更窄的粒径分布范围。因此，对纹线的亲和力更强^[5, 15]；在指纹刷显过程中，能更紧密接触并附着于指纹残留物上，形成更窄、更清晰的纹线，与小犁沟形成更大的对比度，从而能够增强指纹图像的清晰度。

2.4 复合粉末的荧光

R-CD溶液经干燥处理后得到的粉末呈淡绿色，在365 nm紫外光下其颜色不发生改变，表明干燥处理后其荧光性质消失，这种现象在CDs材料的制备过程中普遍存在^[2, 4]。CDs在稀溶液中的荧光很强，但在高浓度或固态时，由于分子间的 π - π 相互堆积作用会发生ACQ效应^[7, 9]，因此其发光强度大幅减弱。图4显示了纯Al₂O₃、纯SiO₂和两种复合粉末在自然光和365 nm紫外光下的外观差异。在自然光下，纯Al₂O₃和纯SiO₂均为白色，R-CD@Al₂O₃呈很浅的浅黄色，R-CD@SiO₂呈浅绿色；在365 nm紫外光激发下，纯Al₂O₃和SiO₂粉末仅呈现微弱的淡蓝色荧光，而两种复合粉末均发出了与R-CD乙醇溶液相近的明亮红色荧光。这表明采用纳米Al₂O₃和SiO₂粉末为基质制备的复合粉末，通过基质分散和限制荧光分子的聚集作用，有效避免了R-CD溶液干燥后聚集所引起的ACQ效应，从而表现出良好的荧光性能。恰当的复合处理方法在保持R-CD溶液良好荧光性能的同时，提高了CDs在潜指纹显现中使用的方便性。

研究表明，采用CDs溶液与基质混合处理方法制备的复合CDs荧光粉末可能存在CDs分布不均匀^[10]、重复性和稳定性差等问题^[8]。另外，当CDs在基质中的分散浓度较低时，数量有限的发光中心会降低复合粉末的荧光强度；而当CDs浓度较高时，又会因CDs分子距离的缩小重新引起ACQ效应的发生，导致荧光量子效率降低，甚至产生荧光猝灭现象^[7, 9]。因此，考察了R-CD分散浓度对其荧光性质的影响作用，结果如图5所示。由图可以看出，在考察范围内复合粉末的荧光性能并未受到分散浓度的影响。在1~5 mL/300 mg (1.9 wt%~9.5 wt%) 分散浓度范围内，两种复合粉末均呈现明亮的红色荧光，且发光强度基本保持不变，不受浓度变化的影响；所有的复合粉末均选择性地吸附在指纹的

纹线上, 指纹的细节特征清晰可见。因此, 在随后的研究中, 只考察了分散浓度为 1 mL/300 mg 的复合粉末的显现性能。



图4 纯 Al_2O_3 、纯 SiO_2 和 $\text{R-CD@Al}_2\text{O}_3$ 、 R-CD@SiO_2 (3 mL/300 mg) 在自然光 (上) 和 365 nm UV (下) 下的图像
Fig. 4 Images of pure Al_2O_3 , pure SiO_2 , $\text{R-CD@Al}_2\text{O}_3$, and R-CD@SiO_2 (3 mL/300 mg) under natural light (top) and 365 nm UV light (bottom)

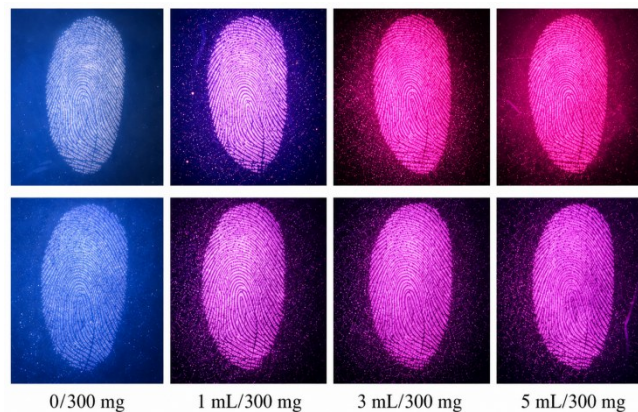


图5 R-CD与基质粉末比例对复合粉末荧光性能的影响

Fig. 5 Effect of R-CD ratio to matrix powder on fluorescence properties of composite powders
substrate: hard plastic, 365 nm UV, Top: Al_2O_3 , bottom: SiO_2 (客体: 硬质塑料, 365 nm 紫外光, 上: Al_2O_3 , 下: SiO_2)

2.5 潜指纹的显现

2.5.1 承痕客体渗透性的影响

承痕客体的材质和表面性质是影响潜指纹显现效果的关键因素, 客体的渗透性以及其表面的光滑程度、颜色和花纹等因素均会对显现粉末的适用性带来影响。图6为复合粉末对不同渗透性客体上新鲜指纹的显现效果。

对于非渗透性客体 (玻璃、塑料), 两种复合粉末均能清晰显现出潜指纹的一级和二级特征 (4级)。在自然光下, 其显现的指纹纹线与客体背景有一定反差; 在 365 nm 紫外光下, 纹线均发出了明亮的红色荧光, 与背景之间的反差增强, 效果细节放大如图7所示。可以看出, 指纹的纹线均匀, 流向和二级特征清晰, 背景中无残留的粉末, 指纹中的小点、中心花纹、结合、指纹三角、小棒、终点、分歧等细节特征清晰可辨。

对于半渗透性的人造皮革客体, 两种复合粉末的显现效果稍逊于非渗透性客体 (3级)。自然光下, 指纹纹线与皮革的表面纹理同时被显现出来, 虽然可观察到清晰的指纹纹线流向和中心花纹, 但指纹与皮革的纹理相互交织在一起, 这对指纹图像的识别带来了一定困难; 但在紫外光下纹线呈现出亮红 (或玫红色) 的荧光, 而皮革纹理呈现出白色 (或淡蓝色) 荧光, 纹线发出的荧光有效穿透了人造皮革形成的纹理, 形成了反差, 因此削弱了客体背景纹路的干扰, 显现出比自然光下更清晰的指纹图像。另外, 由于人造皮革表面相对粗糙和存在一定的孔隙结构, 因此部分区域的粉末发生了轻微扩散, 部分纹线的边缘出现变宽和模糊现象。

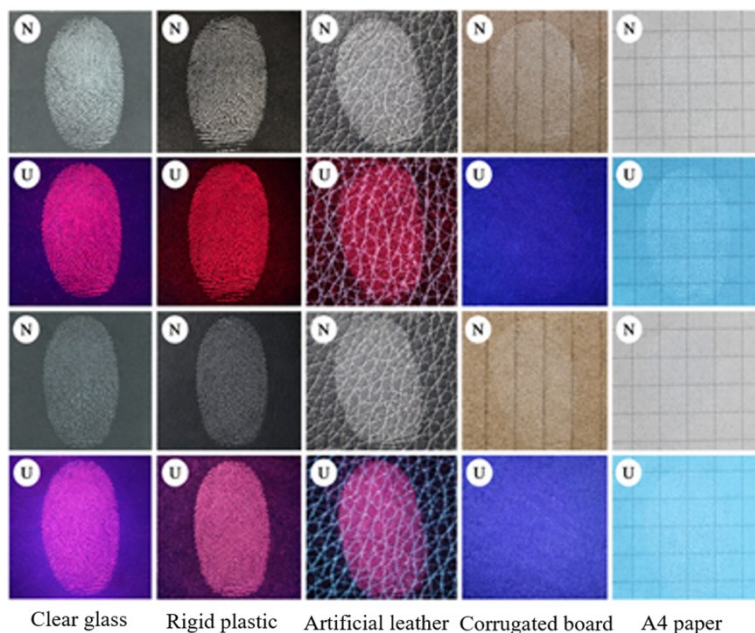


图6 客体渗透性质对R-CD@Al₂O₃ (上)、R-CD@SiO₂ (下) 显现效果的影响

Fig. 6 Effect of porous substrates on development of R-CD@Al₂O₃ (top) and R-CD@SiO₂ (bottom)

N: natural light, U: 365 nm UV (N: 自然光, U: 365 nm 紫外光)

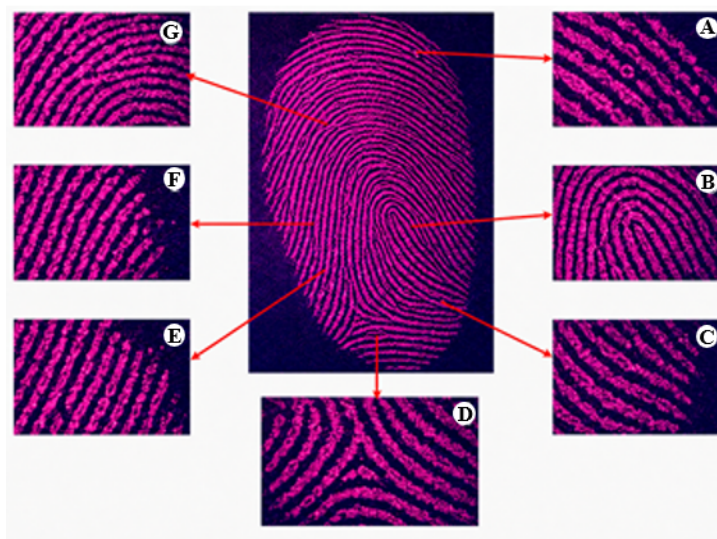


图7 R-CD@Al₂O₃在透明玻璃上显现效果图

Fig. 7 Development of R-CD@Al₂O₃ on transparent glass

A: dots; B: center pattern; C: combination; D: fingerprint triangles; E: small rods; F: endpoints; G: divergence (A: 小点; B: 中心花纹; C: 结合; D: 指纹三角; E: 小棒; F: 终点; G: 分歧)

对于渗透性客体（纸张和纸板），两种复合粉末均不能清晰显现出指纹的细节特征。在自然光下，纸板上仅能观察到模糊的指纹轮廓，普通纸张上几乎观察不到纹线；在紫外光下，纸板和纸张上的仅能够观察到微弱的指纹轮廓，纹线模糊无法辨识（0级和1级）。对于纸张类型的渗透性客体来说，指纹残留物会在客体表面和内部发生扩散，从而造成粉末与纹线的吸附作用减弱和纹线的变宽；另外，在紫外光下纸张产生的荧光会带来背景干扰，进一步减弱了纹线产生的荧光，因此复合粉末对潜指纹的显现能力受到限制。

2.5.2 背景颜色的影响 显现粉末使用中经常会由于客体颜色的干扰而影响指纹的显现效果，其使用范围因此受到限制。图8为两种复合粉末在6种不同颜色的塑料客体上的显现效果。由图可以看出，在紫外光下，除红色客体外，其余客体上的指纹与客体颜色反差清晰；两种复合粉末的显现效果相似（3级和4级），指纹纹线均呈现明亮的红色（或玫红色）荧光，纹线连续、清晰，一级和二级特征可清

晰识别。对于红色客体来说,其背景颜色与荧光颜色相近,从而导致两者的反差减弱,因此显现效果受到明显影响,仅能观察到模糊的指纹轮廓(1级)。这表明除红色客体外,两种复合粉末对其他颜色的背景均具有良好的抗干扰能力。

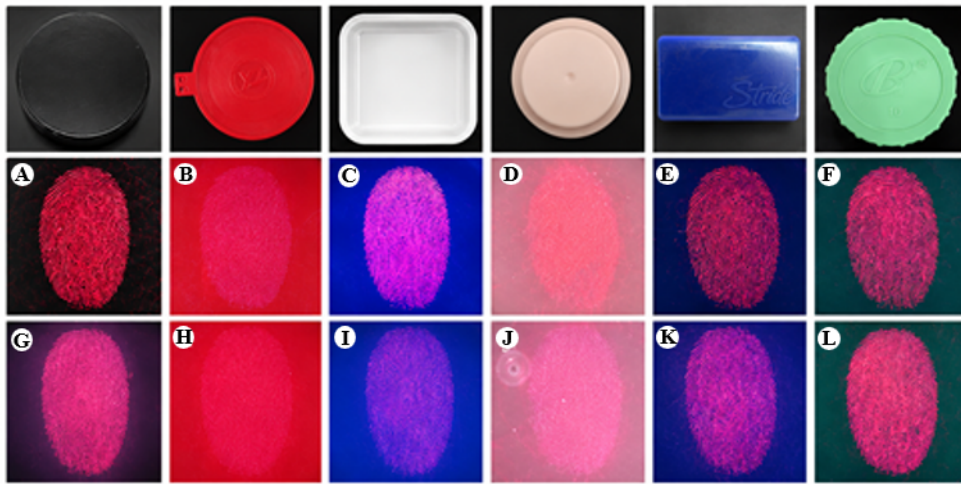


图8 塑料客体的颜色对复合粉末显现效果的影响

Fig. 8 Effect of plastic substrate color on development of composite powders

A - F: R-CD@Al₂O₃; G - L: R-CD@SiO₂ (A~F为 R-CD@Al₂O₃; G~L为 R-CD@SiO₂)

2.5.3 多波段光源对指纹显现效果的影响 多波段光源是物证勘验中最为常用的工具之一,也是能够增强指纹显现效果的最为简易的方法。在潜指纹显现中,通过切换不同波长的光,可以激发特定客体的荧光,改变指纹或客体的荧光颜色,从而提高指纹与客体的对比度,增加潜指纹被发现的几率。因此,对两种复合粉末在多波段光源下的显现效果进行了考察。

如图9所示,纹线的颜色随着多波段光源波长的变化而发生变化,分别呈现出红色、黄色、粉色、淡紫色、灰色和黄绿色等多种颜色,同时指纹中的细节特征也清晰可辨(4级)。这表明复合粉末R-CD@Al₂O₃和R-CD@SiO₂的荧光性质具有一定的可调性,通过改变激发光的波长能够改变其发射荧光的颜色,这一特征能够提高指纹与背景的反差,从而增强指纹的显现效果。

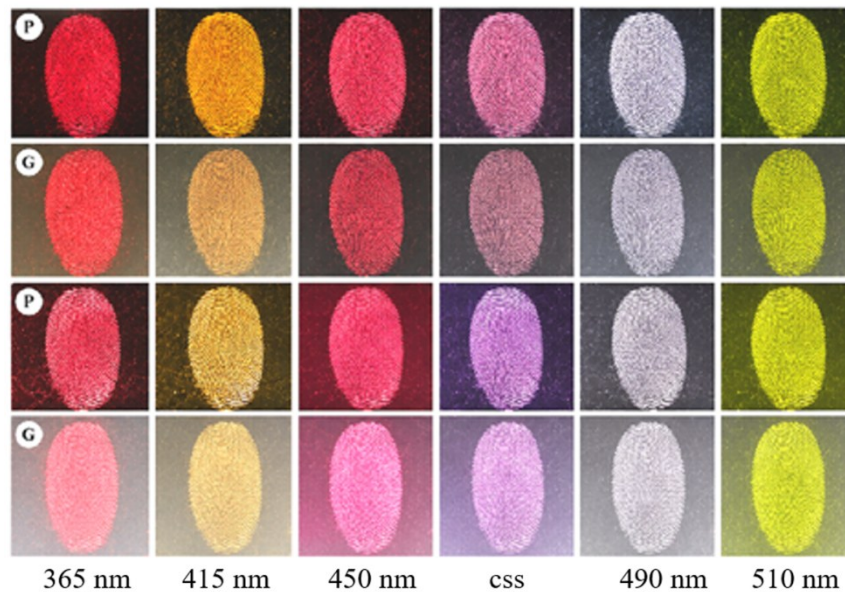


图9 多波段光源对复合粉末显现效果的影响

Fig. 9 Effect of multiband light on development of composite powders

R-CD@Al₂O₃ (top); R-CD@SiO₂ (bottom); P: black rigid plastic; G: clear glass (R-CD@Al₂O₃ (上); R-CD@SiO₂ (下); P: 黑色硬质塑料; G: 无色玻璃)

2.5.4 复合粉末的灵敏度 图 10 为分别连续按压 5 次所形成的指纹显现效果图（4 级）。可以看出，随着按压次数的增加，手指表面可转移的汗液和皮脂等残留物逐渐减少，潜指纹显现难度随之增大，纹线的边缘逐步变得轻微模糊，但指纹的对比度和清晰度未发生变化，两种复合粉末均能显现出完整纹线，且指纹的一级和二级特征清晰，分歧、结合、小点等关键特征清晰可辨，这表明两种复合粉末均具有良好的灵敏度。如 SEM 表征和荧光分析结果所示，相对于标准的指纹刷显粉末，所制备的复合粉末的粒径更小，较小的粒径能更紧密地吸附于指纹纹线上；同时较强的红色荧光强度使得纹线与背景之间形成的反差强烈^[11, 14]。因此，随着指纹残留浓度的降低，两种复合粉末均表现出了较高的灵敏度。

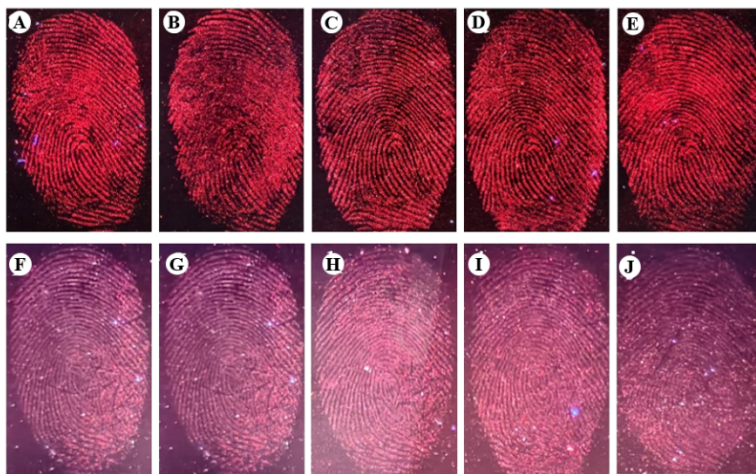


图 10 R-CD@Al₂O₃ (A~E) 和 R-CD@SiO₂ (F~J) 对连续按压 5 次指纹的显现效果

Fig. 10 Development of R-CD@Al₂O₃ (A~E) and R-CD@SiO₂ (F~J) on five consecutively pressed latent fingerprints substrate: clear glass, 365 nm UV (客体：无色玻璃，365 nm 紫外光)

2.5.5 遗留时间的影响 遗留在犯罪现场的潜指纹一般不会在第一时间被发现，从指纹遗留在客体表面到显现，通常会间隔很长时间。潜指纹在客体表面的遗留时间越长，残留物中的水分和易挥发成分流失越多，显现难度越大。如图 11 所示，对于新鲜指纹和遗留时间较短（30 min）的指纹，其显现效果相同，两种粉末均显现出了高质量的指纹（4 级）；而随着遗留时间的进一步变长（7 d），纹线亮度和连续性略有下降，但仍能观察到较多特征点（3 级）；当遗留时间为 30 d 时，部分细小特征不再稳定，纹线边缘也出现模糊，但指纹仍保留识别所需的基本纹线结构（3 级）。

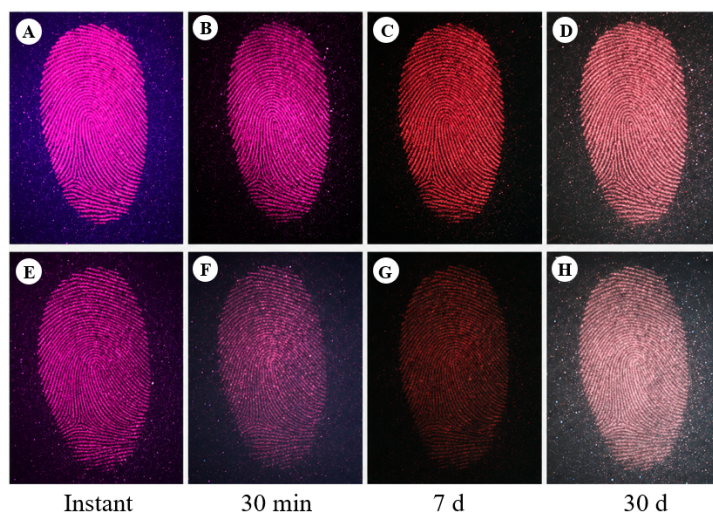


图 11 遗留时间对复合粉末显现效果的影响

Fig. 11 Effect of residual time on development of composite powders

A~D: R-CD@Al₂O₃, E~H: R-CD@SiO₂, substrate: clear glass, 365 nm UV (A~D 为 R-CD@Al₂O₃, E~H 为 R-CD@SiO₂, 客体：无色玻璃，365 nm 紫外光)

2.5.6 复合粉末保存时间的影响 图12为新鲜制备与保存6个月后的复合粉末对潜指纹的显现效果图。可以发现,复合粉末的显现效果没有发生变化,指纹纹线清晰,荧光强度明亮(4级)。需要说明的是,图中指纹表现出的差异并非由于保存时间所带来的影响,而是在指纹采集和显现中的遗留条件及固定条件造成的。在正常的保存条件下,两种复合粉末的吸附性能和荧光性能没有发生改变,具有良好的实用性。

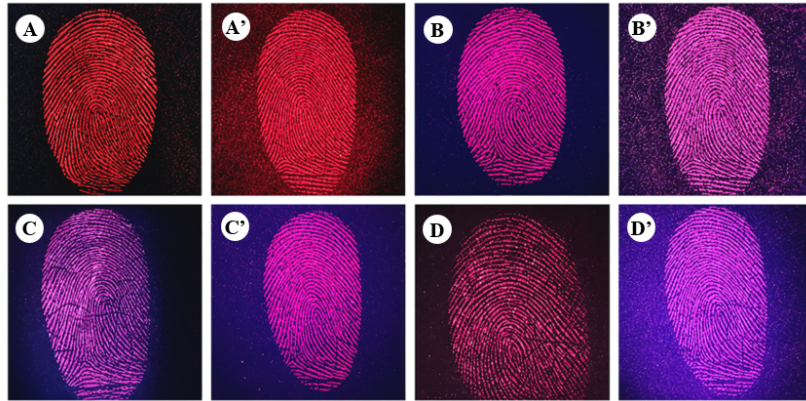


图12 保存时间对复合粉末显现效果的影响

Fig. 12 Effect of stored time on development of composite powders

substrates: rigid plastic (top), clear glass (bottom); A, B, C, D were freshly, A', B', C', D' stored for 6 months (客体: 硬质塑料(上), 透明玻璃(下); A, B, C, D为新鲜制备, A', B', C', D'为保存6个月)

2.6 常见客体的应用验证

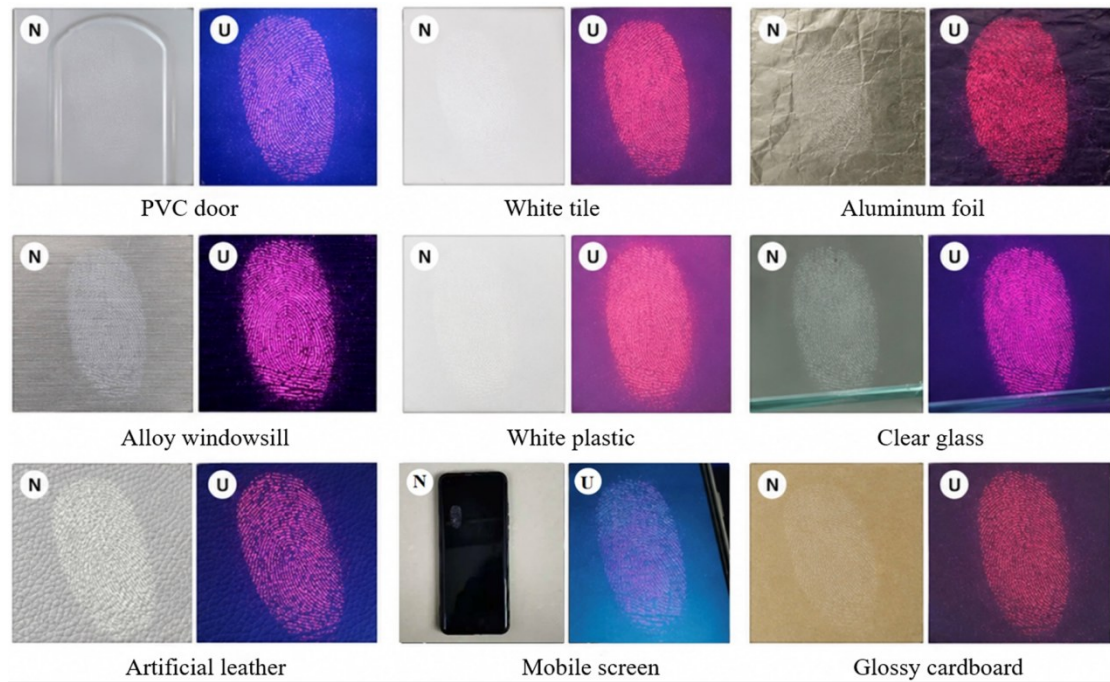
为了进一步验证复合粉末在实际指纹显现中的性能,对生活中常见客体(玻璃器皿、陶瓷、硬质塑料、金属、带图案纸张等)上的潜指纹的显现效果进行了研究。如图13和图14所示,在不同材质客体上复合粉末发出的荧光略有不同,这种差别主要与客体表面性质有关。

在光滑非渗透性客体上(如白色瓷砖、平板玻璃、白色塑料)的潜指纹都能获得较清晰的红色荧光纹线(4级);在有图案或深色背景客体上(如铝箔纸),红色荧光有助于降低背景颜色对观察的干扰(2级);在粗糙、吸附性强或具有纹理(如人造皮革、合金窗台)的客体表面,会出现背景残留和纹线边缘变宽的特征(3级)。同时,客体的荧光性质也会对潜指纹的显现效果造成一定的影响作用。当客体(如PVC窗框和手机屏幕)具有荧光效应时,会严重影响指纹的显现(2级),而在背景没有荧光效应或荧光效应较小时,红色荧光受背景颜色的干扰很小,能够清晰显现出指纹的二级特征。

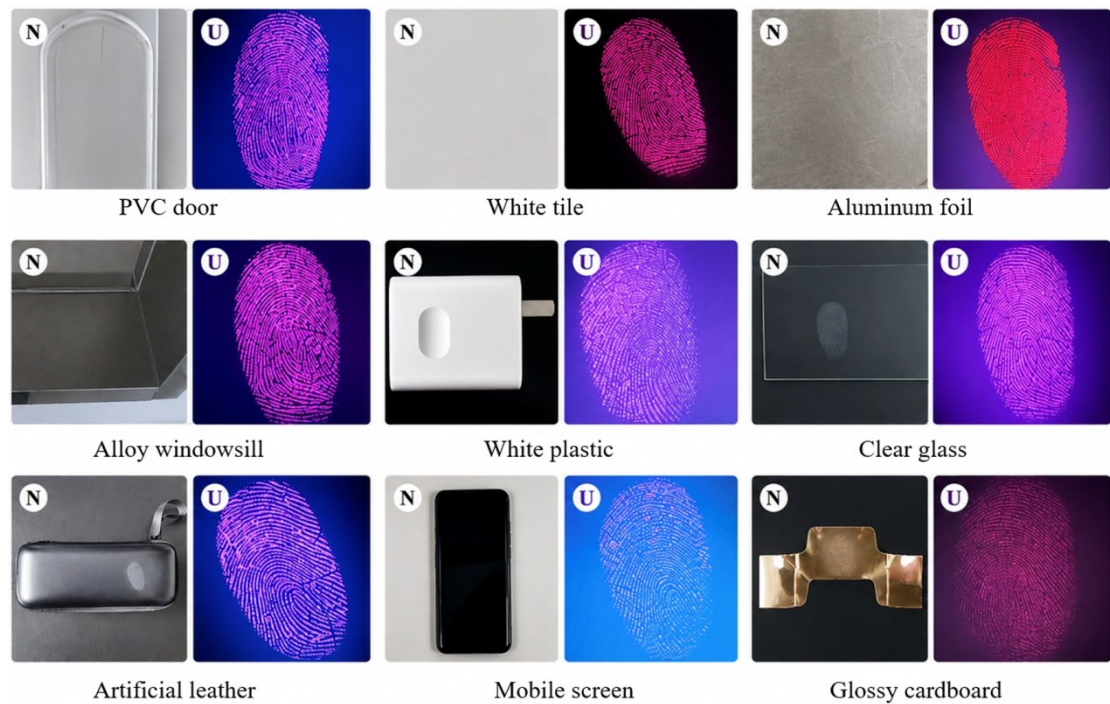
另外,紫外光的强度和环境的明暗程度虽然不会影响指纹显现的清晰度,但会影响纹线荧光的颜色。在较强的紫外光强度和黑暗的环境中,会激发复合粉末发出更加强烈的红色荧光;随着环境的亮度增加,荧光颜色会更加偏向紫色。

指纹刷显过程中,由于指纹成分中的脂肪酸、氨基酸、皮脂和无机盐等物质会改变客体表面的理化性质,所以粉末在纹线与客体背景上的吸附机理存在差异,吸附强度的不同正是潜指纹得以显现的根本原因。目前,关于粉末与潜指纹之间吸附作用的微观机制尚无统一论,通常认为其可能涉及静电吸附、化学吸附和液体吸附、磁吸附以及负压吸附等多种机制^[3]。

SiO_2 和 Al_2O_3 基质具有相似的高比表面积($>180\text{ m}^2/\text{g}$)和丰富的表面羟基,但两者的表面化学性质与微观结构差异显著。 Al_2O_3 表面分布着弱B酸、L酸位点及配位不饱和的铝氧网络,而 SiO_2 表面主要为大量中性的孤立硅羟基及三维无定形网络,无明显的酸、碱位点。但本研究制备的 R-CD@SiO_2 和 $\text{R-CD@Al}_2\text{O}_3$ 复合粉末在潜指纹显现中展现出高度相似的显现效果和荧光性能。Fernandes等^[10]的研究表明,少量CDs(0.7 wt%)分散在 SiO_2 或 TiO_2 等基质中时,颗粒间的特定相互作用可能会改变CDs表面的电荷分布,从而赋予其独特的荧光性能,使其表现出与基质性质无关的特征;以生物质热解法制备的 CD/TiO_2 和 CD/锂蒙脱石 粉末在潜指纹显现中均表现出了相似的结果。这些结果与本研究的发现高度一致。由此可以明确, R-CD@SiO_2 和 $\text{R-CD@Al}_2\text{O}_3$ 复合粉末优异的荧光性能一方面源于生物质碳源中杂原子的掺杂,另一方面则归因于基质与CDs间的特定相互作用。

图 13 R-CD@ Al_2O_3 在常见客体上的显现效果Fig. 13 Development of R-CD@ Al_2O_3 on common substrates

N: natural light, U: 365nm UV (N: 自然光, U: 紫外光)

图 14 R-CD@ SiO_2 在常见客体上的显现效果Fig. 14 Development of R-CD@ SiO_2 on common substrates

N: natural light, U: 365nm UV (N: 自然光, U: 紫外光)

进一步分析可知，CDs在复合粉末中的负载量仅为1.9 wt%，其对整体吸附的贡献有限。结合前述对基质与复合粉末的讨论可推断，复合粉末对指纹的吸附主要依赖于基质材料的物理吸附。在吸附机制上，新鲜指纹残留物呈液态，复合粉末与其作用力主要包括范德华力、静电力、界面张力和液体黏性力等；而对于陈旧指纹和渗透性客体上的指纹，水分挥发及指纹成分向客体表面和内部的扩散导致指纹残留物变为固态，此时吸附作用仅由范德华力和静电力主导，吸附强度显著下降。因此，复合粉末对新鲜指纹的吸附最强，粗糙客体次之，光滑客体与陈旧指纹最弱且相当^[3]。正是由于两种复合粉

末均能通过上述物理吸附机制有效捕获指纹残留物,从而在宏观上掩盖了其表面化学结构的差异,合理解释了 SiO_2 和 Al_2O_3 能够产生相似显现效果的原因。

2.7 显现效果的评价及适用边界

为了进一步评价复合粉末的显现性能,将其与常用的商用金粉和银粉的刷显性能进行了对比,同时与文献中典型荧光潜指纹显现材料进行了对比,其结果如图15和表2所示。由图可知,复合粉末对比商业粉末在细节的显现上效果相当,均能清晰地显现出指纹的一、二级特征,同时复合粉末还表现出在客体表面黏附少和背景污染较小的优势。

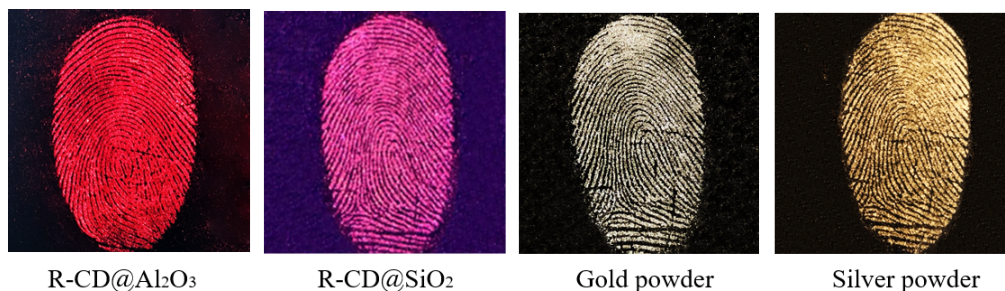


图15 复合粉末与普通商业粉末显现效果图

Fig. 15 Development of composite and conventional commercial powders
substrate: transparent glass, 365 nm UV (客体: 透明玻璃, 365 nm 紫外光)

表2 复合粉末与典型碳点荧光粉末显现性能对比

Table 2 Performance comparison of composite and typical carbon-dot fluorescent powders

Type	Fluorescent color	Main advantages	Applicable or limited	Ref.
CDs/ SiO_2	可调荧光/多色荧光	碳点复合粉末可用于指纹恢复	以非渗透性客体为主	[10]
CDs/淀粉	红色荧光	红光信号可降低背景干扰,特征较清晰	受干燥、成像和背景条件影响	[14]
CDs 固态粉末	蓝色荧光	针对 ACQ 问题进行设计,固态发光较好	稳定性和重复性仍需比较	[9]
硅基杂化纳米材料	红色荧光	表面亲和性较强,适合复杂背景	合成步骤相对复杂	[13]
有机硅包埋碳点复合材料	蓝色至绿色可调荧光	固态发光可调,颗粒尺寸较均一	需调控反应条件	[8]
N-CDs/ ZnO 复合材料	蓝色荧光	纳米复合结构,提高荧光和吸附能力	金属氧化物比例会影响背景残留	[23]
R-CD@ Al_2O_3 、R-CD@ SiO_2	红色荧光	抑制了纯固态 CDs 的 ACQ 效应,灵敏度高	纸张客体和红色背景效果受限	本研究

表2所列文献中的典型荧光材料为CDs固态粉末^[9]和CDs与二氧化硅^[8, 10, 13]、淀粉^[14]及 ZnO ^[23]组成的复合材料。这些材料在提高CDs固态荧光性能、复杂背景显现能力和操作性能等方面表现出良好的应用性能。通过对比材料的组成和性能可以发现,所制备的复合粉末的优势主要体现在抑制了固态CDs的ACQ效应,具有较强的红色荧光;在非渗透性和半渗透性客体上具有良好的显现性能(4级和3级),且灵敏度高,能够显现遗留30天的陈旧指纹。

3 结 论

本研究以生物质绿萝叶为碳源,制备了R-CD@ Al_2O_3 和R-CD@ SiO_2 两种性能良好的荧光复合粉末,其粒径均匀、分散性好,对指纹纹线的吸附性能强。纳米 Al_2O_3 和 SiO_2 基质与CDs的复合既保留了CDs的优异荧光特性,又有效抑制了ACQ效应的发生,在365 nm紫外光下表现出明亮的红色荧光;物理吸附机理在宏观上掩盖了两种基质表面化学结构的差异,所制备的两种复合粉末在潜指纹显现中表现出的效果相近。在考察范围内,CDs与基质组成比例的变化不会影响复合粉末的荧光性能。在玻璃、硬质塑料和人造皮革等非渗透性及半渗透性客体上可观察到清晰的纹线流向和分歧、结合、终点、小点等二级特征,而在纸张类渗透性客体上仅能显现微弱的指纹轮廓,纹线模糊无法辨识。复合粉末的荧光会随多波段光源波长的变化而改变,对黑色、白色、蓝色和绿色客体有较强的抗干扰能力,但红色客体和有自发荧光的客体会明显干扰显现效果。

参考文献:

- [1] Milenkovic I, Algarra M, Alcoholado C, Cifuentes M, Lazaro-Martinez J M, Rodriguez-Castellon E, Mutavdzic D, Radotic K, Bandosz T J. *Carbon*, **2019**, 144: 791-797.
- [2] Carvalho D D S, Lobo B J M, Da Silva A O, Sousa M H, Da Silva S W. *Forensic Sci. Int.*, **2024**, 365: 112291.

- [3] Zhang F. J. *Jiangsu Police Inst.* (张飞. 江苏警官学院学报), **2016**.
- [4] Grover A, Devi L, Maity J, Bumbrah G S, Das A. *Egypt. J. Forensic Sci.*, **2024**, 14: 16.
- [5] Wang M, Li M, Yu A Y, Zhu Y, Yang M Y, Mao C B. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27 (14): 1606243.
- [6] Chen J, Wei J S, Zhang P, Niu X Q, Zhao W, Zhu Z Y, Ding H, Xiong H M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9 (22): 18429–18433.
- [7] Wang X J, Yuan Y, Sun Y X, Liu X, Ma M Z, Zhang R Y, Shi F. *RSC Adv.*, **2022**, 12: 27199–27205.
- [8] Cao X Y, Chen J S, Chen Y, Jiang X F, Fan W, Ma H J, Sun Z G, Zhan Y. *J. Mater. Chem. C*, **2024**, 12: 1090–1100.
- [9] Wang H J, Hou W Y, Kang J, Zhai X Y, Chen H L, Hao Y W, Wan G Y. *Dalton Trans.*, **2021**, 50: 12188–12195.
- [10] Fernandes D, Krysmann M J, Kelarakis A. *Chem. Commun.*, **2015**, 51 (23): 4902–4905.
- [11] Wang S P, Dong Y H, Zhao H R, Li Y, Cheng Q. *Chin. J. Lumin.* (王士鹏, 董娅慧, 赵浩然, 李玉, 程倩. 发光学报), **2022**, 43 (6): 833–850.
- [12] Dordevic L, Arcudi F, Cacioppo M, Prato M. *Nat. Nanotechnol.*, **2022**, 17 (2): 112–130.
- [13] Zhao Y B, Ma Y J, Song D, Liu Y, Luo Y, Lin S, Liu C Y. *Anal. Methods*, **2017**, 9 (33): 4770–4775.
- [14] Dong X Y, Niu X Q, Zhang Z Y, Wei J S, Xiong H M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12 (26): 29549–29555.
- [15] Prabakaran E, Pillay K. *J. Mater. Res. Technol.*, **2021**, 12: 1856–1885.
- [16] Chen Y X, Hu Y F. *J. Instrum. Anal.* (陈雨昕, 胡月芳. 分析测试学报), **2024**, 43 (4): 566–573.
- [17] Wu C Y. *Preparation of Green Leaf-Based Biomass Carbon Quantum Dots and Their Fluorescence Color (Blue/Red) Tuning*. Shanghai: Donghua University (吴聪影. 绿萝叶基生物质碳量子点的制备及其荧光颜色(蓝/红)调谐. 上海: 东华大学), **2024**.
- [18] Li C Y, Zhao Z J, Bai W Q, Gao L J. *J. Instrum. Anal.* (李春雨, 赵卓君, 白万乔, 高楼军. 分析测试学报), **2024**, 43 (4): 600–606.
- [19] Wang B Y, Li J, Tang Z Y, Yang B, Lu S Y. *Science Bulletin*, **2019**, 64: 1285–1292.
- [20] Wang J L, Zheng J X, Yang Y Z, Liu X G, Qiu J H, Tian Y. *Carbon*, **2022**, 190: 22–31.
- [21] Ding H, Ji Y, Wei J S, Gao Q Y, Zhou Z Y, Xiong H M. *J. Mater. Chem. B*, **2017**, 5 (26): 5272–5277.
- [22] Guan L, Zhou Y W, Li M L, Shi Q, Yang B, Zhao L, Wang Q R, Zhang D, Nie Z G. *Dyes and Pigments*, **2024**, 231: 112385.
- [23] Prabakaran E, Pillay K. *Arabian J. Chem.*, **2020**, 13 (2): 3817–3835.

(责任编辑: 盛文彦)