



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106957644 B

(45)授权公告日 2019.03.19

(21)申请号 201710146299.5

A61B 5/1172(2016.01)

(22)申请日 2017.03.13

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106957644 A

CN 105754595 A, 2016.07.13, 全文.

CN 104458664 A, 2015.03.25, 全文.

CN 102920462 A, 2013.02.13, 全文.

(43)申请公布日 2017.07.18

CN 105581800 A, 2016.05.18, 全文.

CN 105796113 A, 2016.07.27, 全文.

(73)专利权人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山
武汉大学

Pedro Hidalgo.Synthesis and optical properties of Zn₂GeO₄ microrods.《Acta Materialia》.2015,

(72)发明人 袁荃 王杰 马覃勤

审查员 周劭聪

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 42222

代理人 常海涛

(51)Int.Cl.

G09K 11/02(2006.01)

G09K 11/66(2006.01)

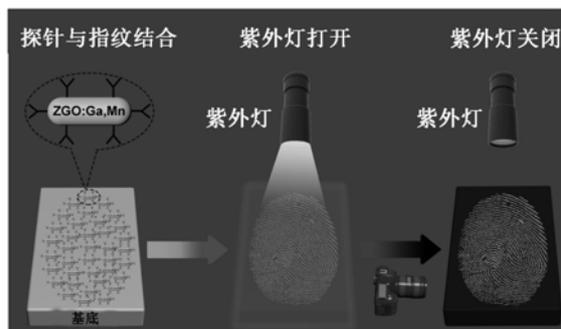
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种基于长余辉纳米材料的指纹检测探针及其制备方法与在潜指纹检测中的应用

(57)摘要

本发明公开了一种基于长余辉纳米材料的指纹检测探针及其制备方法与在潜指纹检测中的应用,属于化学检测领域。本发明的指纹检测探针为表面连接3-氨丙基三乙氧基硅烷后再连接丁二酸酐的Zn₂GeO₄:0.5%Mn长余辉纳米材料,其中长余辉纳米材料以硝酸锌、锆酸钠、硝酸锰、浓氨水为原料通过水热法制备得到。本发明探针具有在激发光源关闭后持续发光的性质,因而具有抑制基底背景荧光干扰的特点,可用于复杂基底上的指纹检测。本发明材料合成和探针制备简单易行,检测过程简便快速,不需要使用复杂的大型仪器,非常适于刑事侦查等身份认证应用中。



1. 一种基于长余辉纳米材料的指纹检测探针,其特征在于:为表面连接3-氨丙基三乙氧基硅烷后再连接丁二酸酐的 $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn$ 长余辉纳米材料;所述的 $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn$ 长余辉纳米材料以硝酸锌、锆酸钠、硝酸锰、浓氨水为原料通过水热法制备得到。

2. 根据权利要求1所述的指纹检测探针,其特征在于:所述的 $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn$ 长余辉纳米材料通过包括如下步骤的方法制备得到:往硝酸锌、锆酸钠、硝酸锰摩尔比为400:200:1的混合溶液中加入浓氨水调节其pH为6~9,180~220℃反应12~24h,得到 $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn$ 长余辉纳米材料。

3. 权利要求1或2所述的指纹检测探针的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 将 $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn$ 长余辉纳米材料加到N,N-二甲基甲酰胺中,分散后再加入3-氨丙基三乙氧基硅烷,于60~80℃回流反应12~24h,得到氨基修饰的长余辉纳米材料;

(2) 将氨基修饰的长余辉纳米材料加到N,N-二甲基甲酰胺中,分散后再加入丁二酸酐和4-二甲氨基吡啶,反应12~24h,得到羧基修饰的长余辉纳米材料,即得到基于长余辉纳米材料的指纹检测探针。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述的反应的温度为20~30℃。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于: $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn$ 长余辉纳米材料、3-氨丙基三乙氧基硅烷、丁二酸酐和4-二甲氨基吡啶的质量比为1:4~6:1:0.02~0.1。

6. 权利要求1或2所述的指纹检测探针在潜指纹检测中的应用。

7. 利用权利要求1或2所述的指纹检测探针进行潜指纹检测的方法,其特征在于:包括如下步骤:往基底上的指纹区滴加含指纹检测探针、EDC、NHS的溶液,反应结束后冲洗指纹区,再置于暗处,在紫外光照射下和关闭后进行观察。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于:所述的含指纹检测探针、EDC、NHS的溶液用磷酸盐缓冲液做溶剂。

9. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于:所述的反应的条件为20~30℃反应30~60min。

一种基于长余辉纳米材料的指纹检测探针及其制备方法与在潜指纹检测中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于化学检测领域,具体涉及一种基于长余辉纳米材料的指纹检测探针及其制备方法与在潜指纹检测中的应用。

背景技术

[0002] 指纹已经广泛用于刑事侦查、权限控制、医疗诊断等领域。指纹的组成非常复杂,还可能沾染外源性物质,而且指纹通常存在于各种复杂基底上,这些因素都给潜指纹检测带来了极大的困难。目前潜指纹检测方法大致可归结为仪器法(质谱法、红外光谱法等)和化学着色法(比色法和光致发光法)。仪器法需要依赖于昂贵的大型检测仪器,不能实现实时指纹检测,因此很难满足实用化的要求。比色法操作简单,但灵敏度不高;光致发光检测法灵敏度高,操作简单,成本低,具有很好的实际应用前景。光致发光检测探针的基本设计原理是在发光材料表面修饰具有识别功能的分子,通过探针对指纹中靶标物质的选择性识别作用与指纹结合,在激发光源的照射下发出可见光显现出指纹。传统光致发光探针中用到的发光材料是紫外或可见光激发的有机染料和量子点,而指纹基底上的发色团也可以被紫外或可见光激发,因此传统光致发光检测法会受到基底背景荧光干扰,难以实现复杂基底上的指纹检测。因此,迫切需要开发一种能抑制复杂基底背景荧光干扰的新型光致发光潜指纹检测技术。

[0003] 长余辉是指激发光源关闭后仍能保持数秒到数小时发光的现象。长余辉材料可以将激发光能量储存起来,在激发光源关闭后缓慢地把这些储存的能量以辐射的形式释放出来。相比于传统荧光材料,长余辉材料具有超长的发光寿命、良好的光学稳定性和化学稳定性。由于长余辉材料发光强度高、颜色可调,因此被广泛用于显示、照明和生物成像等领域。

[0004] 目前已有文献报道利用长余辉材料来检测指纹,但这些报道都是先通过高温固相法合成块体长余辉材料,然后通过物理研磨得到微米级的长余辉粉末,进一步基于粉末法检测指纹。这样的方法存在很多缺陷,第一,指纹中的水分会随着放置时间的增长迅速流失,导致长余辉粉末与指纹的结合能力显著降低,所以长余辉粉末不适用于放置时间较长的指纹的检测。第二,指纹是一种三维的多孔结构,物理研磨得到的长余辉粉末颗粒尺寸较大,不能进入指纹中的微小孔洞中,因此对指纹细微结构的成像分辨率不够。第三,物理研磨得到的长余辉粉末颗粒水溶性差而且难以进行表面修饰,所以仅适用于粉末法检测指纹,而且不能在其表面连接生物功能分子用于指纹中特定化学物质(如蛋白质、可卡因等)的检测。第四,高温固相反应需要在1000℃以上进行,危险系数很高而且耗能耗时。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术存在的缺点与不足,提供一种能抑制复杂基底背景荧光干扰的基于长余辉纳米材料的指纹检测探针及其制备方法与应用,该探针能实现潜指纹的实时快速检测,在实际生活中有广泛的应用前景。

[0006] 本发明的目的通过下述技术方案实现：

[0007] 一种基于长余辉纳米材料的指纹检测探针，为表面连接3-氨丙基三乙氧基硅烷后再连接丁二酸酐的 $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn$ 长余辉纳米材料。所述的 $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn$ 长余辉纳米材料以硝酸锌、锆酸钠、硝酸锰、浓氨水（质量分数为25%~32%）为原料通过水热法制备得到，其优选通过包括如下步骤的方法制备得到：往硝酸锌、锆酸钠、硝酸锰摩尔比为400:200:1的混合溶液中加入浓氨水调节其pH为6~9，180~220℃反应12~24h，得到 $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn$ 长余辉纳米材料。

[0008] 所述的基于长余辉纳米材料的指纹检测探针的制备方法，包括如下步骤：

[0009] (1) 将 $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn$ 长余辉纳米材料加到N,N-二甲基甲酰胺中，分散后再加入3-氨丙基三乙氧基硅烷，于60~80℃回流反应12~24h，得到氨基修饰的长余辉纳米材料。

[0010] (2) 将氨基修饰的长余辉纳米材料加到N,N-二甲基甲酰胺中，分散后再加入丁二酸酐和4-二甲氨基吡啶，反应12~24h，得到羧基修饰的长余辉纳米材料，即得到基于长余辉纳米材料的指纹检测探针。所述的反应的温度优选为20~30℃。

[0011] 上述方法中 $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn$ 长余辉纳米材料、3-氨丙基三乙氧基硅烷、丁二酸酐和4-二甲氨基吡啶的质量比优选为1:4~6:1:0.02~0.1。

[0012] 上述基于长余辉纳米材料的指纹检测探针可用于潜指纹检测中。该探针用于潜指纹检测的方法具体包括如下步骤：往基底上的指纹区滴加含指纹检测探针、EDC、NHS的溶液，反应结束后冲洗指纹区，再置于暗处，在紫外光照射下和关闭后进行观察。所述的含指纹检测探针、EDC、NHS的溶液优选用磷酸盐缓冲液做溶剂；所述的反应的条件优选为20~30℃反应30~60min。

[0013] 本发明所提供的指纹检测探针属于光致发光检测探针，在紫外灯照射下可以通过肉眼观察到指纹图像，关掉紫外灯后用单反相机拍摄录像记录指纹图像。本发明使用的主体材料为 $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn$ ，是一种新型的一维长余辉纳米材料，该材料为纳米材料，能够容易地进入指纹的细微结构中，实现指纹细微结构的清晰成像；该纳米材料具有良好的绿色余辉发光性质，良好的分散性以及表面可修饰的性质。通过表面修饰，可以将功能基团修饰到纳米材料表面，通过与指纹中广泛存在的蛋白或多肽特异性结合实现指纹的成像。并且该长余辉纳米材料制备的探针可以在激发光源关闭后持续发光，可以抑制基底背景荧光干扰，因此可以用于复杂基底上的指纹检测。本发明所提供的前指纹检测探针对刑事侦查具有重要意义。

[0014] 本发明具有以下优点和有益效果：

[0015] (1) 本发明使用的原料丰富易得，探针合成方法简单易行。

[0016] (2) 本发明提供的探针能用于所有人和复杂基底上的指纹检测，具有巨大的实用前景。

[0017] (3) 本发明不需要使用大型仪器设备，检测结果肉眼可见，也可通过单反相机记录检测结果。

[0018] (4) 本发明检测探针便携有效，检测过程简单快速，因此它非常适于刑事侦查等身份认证应用中。

附图说明

[0019] 图1是长余辉纳米探针电镜图。

[0020] 图2是长余辉纳米探针发光光谱图。

[0021] 图3是长余辉纳米探针的指纹检测示意图。

[0022] 图4是长余辉纳米探针对不同有背景荧光基底的指纹检测结果和指纹细节成像结果图。

[0023] 图5是未修饰3-氨丙基三乙氧基硅烷-丁二酸酐的长余辉纳米材料和修饰3-氨丙基三乙氧基硅烷-丁二酸酐的长余辉纳米探针的指纹成像结果图。

具体实施方式

[0024] 下面结合实施例及附图对本发明做进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0025] 实施例1:基于长余辉纳米材料的指纹检测探针的制备

[0026] (1) $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn$ 长余辉纳米材料,通过以下方法制备:将硝酸锌固体溶于一定量的水中,制备成浓度为 $2mol/L$ 的硝酸锌溶液;将硝酸锰溶液用一定量水稀释,制备成浓度为 $80mmol/L$ 的硝酸锰溶液;将氧化锆固体溶于 $2mol/L$ 的氢氧化钠水溶液中,制备为浓度为 $400mmol/L$ 的锆酸钠溶液。 $1mL$ 移液枪准确量取 $2mL$ 硝酸锌溶液、 $5mL$ 锆酸钠溶液以及 $0.15mL$ 硝酸锰溶液于 $50mL$ 烧杯中,加入 $20mL$ 水,在磁力搅拌器上搅拌。快速加入质量分数为 28% 的浓氨水,调节 pH 到 6 左右,将溶液转移到 $100mL$ 的高温水热釜中,放入烘箱中在 $220^\circ C$ 反应 $24h$ 。反应完成后,自然冷却到室温,将产物转移到 $50mL$ 离心管中, $10000r/min$ 下离心 10 分钟,所得的 $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn$ 长余辉纳米材料用去离子水洗涤三次,并放入 $100^\circ C$ 烘箱中烘干。

[0027] (2) $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn$ 长余辉纳米材料表面连接3-氨丙基三乙氧基硅烷分子,通过以下方法:用 $10mL$ 量筒量取 $50mL$ N,N -二甲基甲酰胺于 $100mL$ 圆底烧瓶中,称取 $100mg$ $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn$ 长余辉纳米材料加入烧瓶中,超声分散 $10min$ 后,加入 $500mg$ 3-氨丙基三乙氧基硅烷,于 $80^\circ C$ 回流搅拌反应 $12h$ 。反应完成后,自然冷却到室温,将产物转移到 $50mL$ 离心管中, $10000r/min$ 下离心 10 分钟,所得的氨基修饰的长余辉纳米材料用 N,N -二甲基甲酰胺洗三次,分散在 $50mL$ N,N -二甲基甲酰胺中得到 $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn-NH_2$ 长余辉纳米材料储存液。

[0028] (3) $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn-NH_2$ 长余辉纳米材料表面连接丁二酸酐分子,通过以下方法:用 $10mL$ 量筒量取 $50mL$ N,N -二甲基甲酰胺于 $150mL$ 圆底烧瓶中,加入 $50mL$ $Zn_2GeO_4:0.5\%Mn-NH_2$ 长余辉纳米材料储存液,超声分散 $10min$ 后,再加入 $100mg$ 丁二酸酐以及 $10mg$ 4-二甲氨基吡啶,于室温下搅拌反应 $12h$ 。反应完成后,将产物转移到 $50mL$ 离心管中, $10000r/min$ 下离心 10 分钟,所得的羧基修饰的长余辉纳米材料用水和乙醇体积比 $1:1$ 的混合溶液洗三次即得到基于长余辉纳米材料的指纹检测探针(长余辉纳米探针),将其分散在 $50mL$ 水中。

[0029] 将得到的探针水溶液滴到铜网上,进行透射电子显微镜表征。表征结果如图1所示,图1左小图中TEM结果显示出长余辉纳米探针是一维的纳米探针,具有良好的分散性和粒径均一性。图1右小图是高分辨透射电子显微镜表征图,结果显示出长余辉纳米材料结晶度很好。

[0030] 进一步将浓度为 $1mg/mL$ 的长余辉纳米探针水溶液在荧光光谱仪上进行发光性质的检测,将发射光栅设置为 $20nm$,光电倍增管电压为 $950mV$,使用 $320nm$ 激发光激发 $2min$ 后,

关闭激发光源,检测发光光谱,检测结果如图2所示,光谱扫描结果显示出长余辉纳米探针的余辉发光大致在535nm左右,是一种绿色长余辉纳米材料;图2显示长余辉纳米探针具有均匀的溶液分散性,并且在紫外光照射下具有明亮的发光,在紫外光关闭后仍然具有明亮的发光,说明了长余辉纳米探针具有很好的余辉发光性质,能够利用到消除背景荧光干扰的指纹成像中。

[0031] 实施例2:上述长余辉纳米材料探针用于潜指纹检测

[0032] (1) 指纹检测成像示意图如图3所示。将长余辉纳米探针滴加到基底上,当探针与指纹中的物质特异性结合后,洗掉没有结合的探针。在紫外光照射下,有背景荧光干扰基底上的指纹图像由于受到背景的影响而模糊不清;关闭紫外光后,短寿命的背景荧光消失,长余辉的纳米探针仍然继续发光,此时采集指纹图像,由于无背景荧光的干扰,将得到清晰的指纹图像。

[0033] (2) 不同基底潜指纹图像的获取以及检测

[0034] 志愿者在有背景荧光的基底(扑克牌和易拉罐商标)上轻轻按下指纹,用疏水笔圈出指纹范围,然后在指纹上滴加200 μ L浓度为1mg/mL的纳米探针的磷酸盐缓冲溶液。再加入50 μ L浓度为2mg/mL的1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺盐酸盐(EDC·HCl)的磷酸盐缓冲溶液和50 μ L浓度为1mg/mL的N-羟基丁二酰亚胺(NHS)的磷酸盐缓冲溶液,将该体系置于室温下反应30min,随后用磷酸盐缓冲溶液(pH=7.2, 10mM)将指纹区域冲洗三遍。将洗净后的指纹置于暗处,在紫外光照射下和关闭后用单反相机将发光的指纹记录下来。分别以不同基底的潜指纹作为检测对象进行了检测试验,所得图像如图4。从图4中a-f小图可以看出,在不同基底的指纹检测实验中,紫外光激发下扑克牌和易拉罐商标都有明显的背景荧光干扰,几乎看不到这两种基底上的指纹图像;而紫外灯关闭后采集到的两种基底上的指纹图像都很清晰。图4中g小图里的1-4分别对应的是c和f小图里的高倍放大图像,在高倍放大的条件下可以清楚地看到潜指纹的细节,如小眼、螺纹、分叉点、终止点等,这些细节特征可为个人身份鉴定提供有利证据。

[0035] 进一步对比修饰/未修饰3-氨丙基三乙氧基硅烷-丁二酸酐的成像结果,加EDC-NHS/不加EDC-NHS的成像结果,实验结果如图5所示。从图5 a、b小图对比和b、c小图对比可以看出,未修饰的长余辉纳米材料在加了EDC-NHS的条件下和修饰的长余辉纳米探针在不加EDC-NHS的条件下都不能实现指纹的成像,只有修饰好的长余辉纳米探针在加了EDC-NHS的条件下才能得到指纹的清晰明亮的成像图。从这些实验结果证明了该探针能够适用于不同有背景荧光干扰基底的潜指纹检测,具有很好的实际应用价值。

[0036] 上面结合附图对本发明的实施方式作了详细说明,但是本发明并不限于上述实施方式,在本领域的普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下做出各种变化。

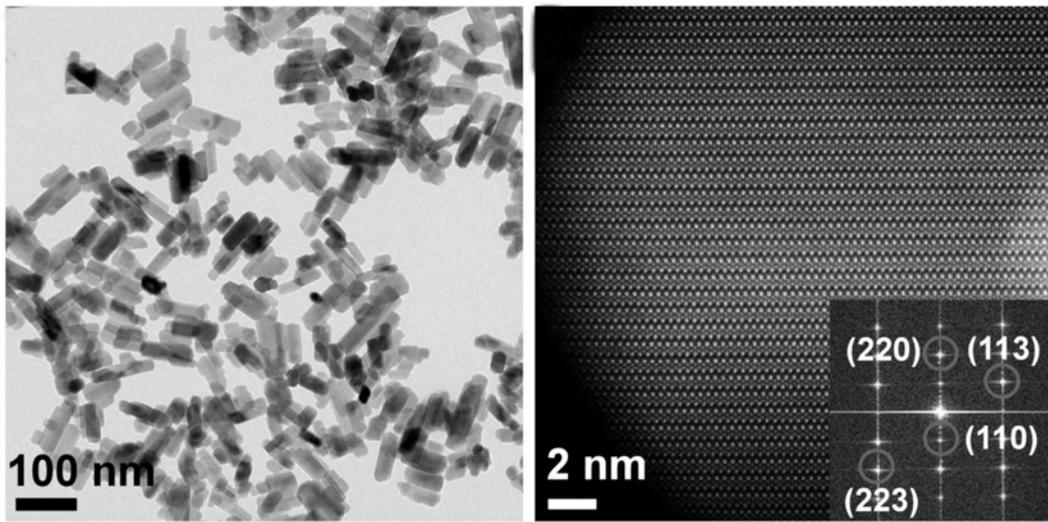


图1

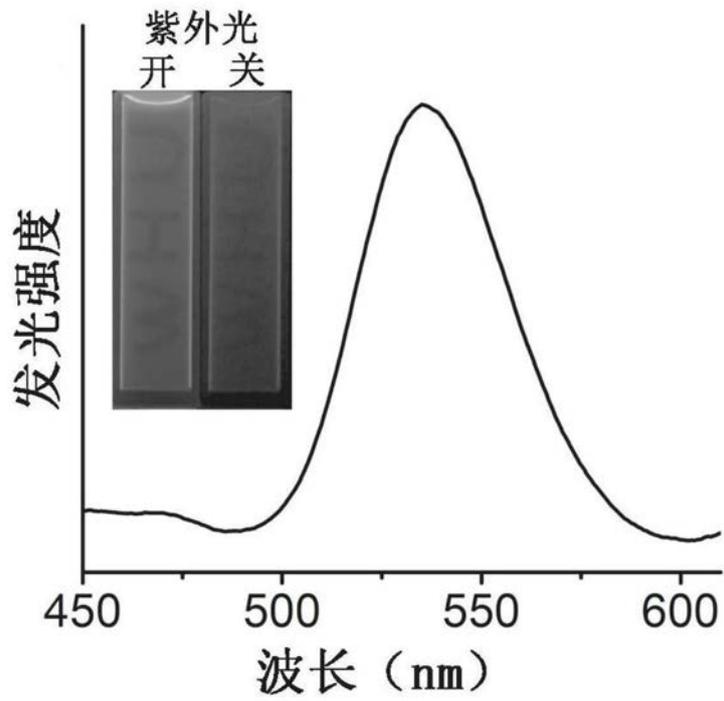


图2

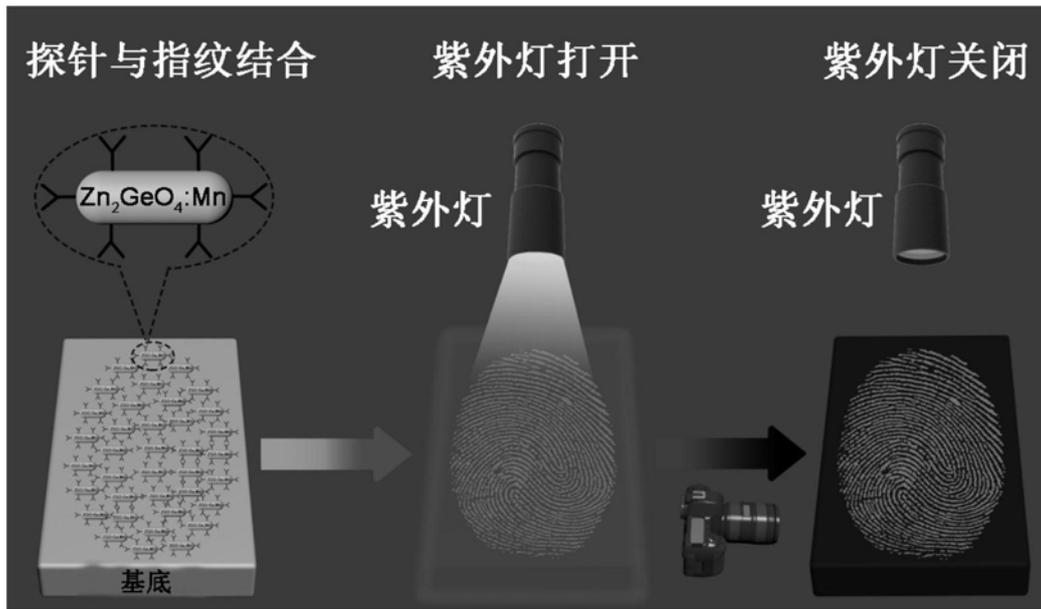


图3

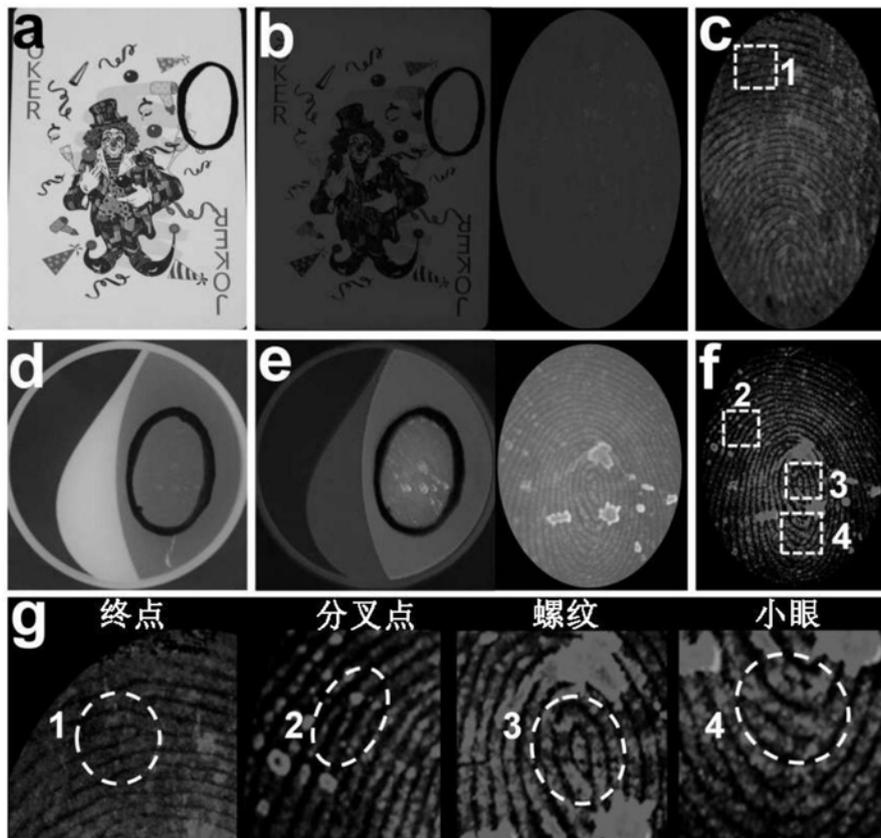


图4

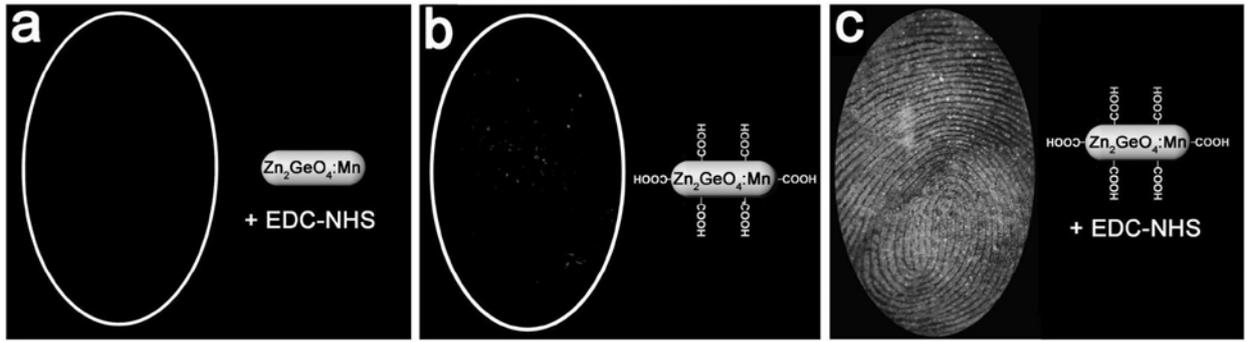


图5