



A PROCEDURE FOR THE VISUALIZATION OF FINGERPRINT TRACES ON STANDARD AND THERMAL PAPER USING THE ELECTRON EXCITATION ENERGY OF 1,8-DIAZAFLUOREN-9-ONE AGGREGATES IN A POLYVINYLPIRROLIDONE POLYMER

Aneta LEWKOWICZ¹ , Martyna CZARNOMSKA¹ , Emilia GRUSZCZYŃSKA¹ , Katarzyna KARPIENKO² , Maciej WRÓBEL² , Michalina CHABOWSKA³, Piotr BOJARSKI¹ 

¹ *Faculty of Mathematics, Physics, and Informatics of the University of Gdańsk, Gdańsk, Poland*

² *Department of Metrology and Optoelectronics, Faculty of Electronics, Telecommunication, and Informatics, Gdańsk University of Technology, Gdańsk, Poland*

³ *Faculty of Law and Administration of the University of Gdańsk, Gdańsk, Poland*

Abstract

The scope of this study is a new procedure for visualizing dactyloscopic traces on an absorbent surface using a solution based on aggregates of 1,8-diazafluoren-9-one (DFO) in a polyvinylpyrrolidone polymer (PVP). An absorbent surface is defined as a plain or thermal paper, which is considered to be a difficult surface due to its varying chemical composition. In the case of the thermal paper surface, the procedure can be further improved by the addition of Au/Ag nanoparticles, which cause an enhancement of the fluorescence phenomenon from the surface of the fingerprint. The procedure requires the use of forensic illuminators and filters to reveal traces at the crime scene. Regarding the visualization of fingerprint prints in the forensic laboratory, the use of a stereo fluorescence microscope provides higher-resolution images when analyzing single patterns in the form of minutiae. The presented procedure is competitive with known, highly toxic current methods for revealing dactyloscopic traces using the DFO molecule. It also represents a key contribution to the development of methods for visualizing traces on thermal paper using fluorescent dyes and suitable control of their spectroscopic properties.

Keywords

Friction ridge analysis; Thermal paper; Fluorescence; 1,8-diazafluoren-9-one; DFO; Fingerprint.

Received 19 February 2024; accepted 17 June 2024

Introduction

The visualization of dactyloscopic traces is a key aspect of forensic investigation. The analysis of fingerprints collected at a crime scene can be used to link people who were there and possibly identify the perpetrator. Due to the high risk of contamination and destruction of evidence in the form of dactyloscopic traces, traditional visualization methods such as

ferromagnetic powders or tapes are increasingly abandoned [1, 2, 3].

Fluorescent dyes are becoming increasingly popular. When combined with compounds present in the fat/sweat substance that forms fingerprints, these dyes form a fluorescent complex that becomes visible under the proper forensic illumination. One of these dyes is 1,8-diazafluoren-9-one (DFO). The possibility of using this molecule to visualize dactyloscopic traces was

first noted in 1990 [4]. DFO reacts with alpha-amino acids present in sweat/fat and forms purple complexes characterized by high fluorescence quantum yield [5, 6]. Fluorescent complexes are visible when excited with light in the wavelength range of 515–550 nm and can be observed through an orange filter. The mentioned molecule has applications in revealing fingerprint marks on absorbent substrates – such as paper [7, 8]. However, diverse types of paper (standard and thermal) require separate processes due to their different compositions more specifically, the presence of leuco-dyes. This type of substrate requires the use of another adapted method [9].

A breakthrough in revealing dactyloscopic traces on the surface of thermal papers was the addition of the non-toxic polymer PVP (polyvinylpyrrolidone) to the reaction environment [10]. The inclusion of the PVP polymer in the working solutions allows the formation of a layer on the surface of the thermal paper, which protects the substrate from unwanted activation of thermo-sensitive dyes and protects the fingerprints left on it at the same time. An effective DFO molecule and PVP polymer were combined, and another method dedicated to thermal papers was developed [11]. The procedure proposed by Luo et al. suggests obtaining hexane, which is a highly toxic solvent with flammable, carcinogenic, and environmentally hazardous properties. Other techniques using DFO to visualize friction ridges also rely on toxic substrates such as methanol [8, 12, 13, 14]. For both human health and environmental safety reasons, it is worth abandoning toxic substances and replacing them with more safe reagents.

Our research aimed to develop a new reagent-based procedure with low toxicity that can be applied to both classical and thermal paper. In addition, an aqueous solution of Au/Ag core-shell nanoparticles was used to reveal dactyloscopic traces on thermal paper, whose spectroscopic properties enhance the fluorescence intensity of the resulting reaction products and promote the revealing of traces with the new solution. The addition of nanoparticles to the solution and the presence of DFO aggregates to reveal dactyloscopic traces is novel in the context of currently known methods using DFO. Our previous work presented the possibility of obtaining DFO aggregates in rigid matrices and the possibility of using the DFO to visualize fingerprints on non-absorbent surfaces [15, 16, 17, 18]. In contrast, the current work demonstrates the use of the aggregation ability of the DFO molecule to reveal fingerprint traces on absorbent surfaces, with a focus on thermal paper, and additional matrix components in the form of PVP polymer and Au/Ag nanoparticles.

Materials and methods

Materials

1,8-diazaffluoren-9-one (DFO), PVA-Kollidon 12 and the solvents (ethanol – anhydrous 99,8%), acetic acid 30%, used in this work were purchased from Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Munich, Germany) and Au/Ag (core-shell) nanoparticles in an aqueous solution prepared as described in the article by Siddhanta et al. [19]. The solvents were of the purity class suitable for spectroscopic examinations.

Composition of the solution

Table 1

Qualitative and quantitative (volumetric) composition of the final solution for the impregnation of fingerprint paper based on DFO aggregates in PVP polymer for the visualization of dactyloscopic traces on an absorbent substrate – plain paper

Solutions	
Compound and concentration	Total volume of solutions [ml]
Ethanol/DFO 5×10^{-3} M	5
Ethanol/PVP 2%	5
Other substrates	
Aqueous acetic acid solution 30%	0.05

Table 2

Qualitative and quantitative (volumetric) composition of the final solution for fingerprint paper impregnation based on DFO aggregates in PVP polymer for visualization of dactyloscopic traces on absorbent substrate – thermal paper

Solutions	
Compound and concentration	Total volume of solutions [ml]
Ethanol/DFO 5×10^{-3} M	5
Ethanol/PVP 2%	5
Other substrates	
Aqueous acetic acid solution 30%	0.05
Au/Ag nanoshell solution core-shell	0.25



Fingerprint collection

The fingerprint collection model is a fingerprint on plain and thermal paper. The volunteer was a healthy woman who had abstained from food, drink, and hand hygiene procedures (for at least 1 hour before collection). The volunteer prints her index finger – fingerprint lines on thermal and plain paper. Blind sample tests were a plain paper and thermal paper without fingerprints. The print left on the paper was impregnated according to the procedure [15] and then observed using a fluorescence microscope.

Research permission and ethics declarations

The study was approved by the Ethics Committee of the University of Gdańsk. Full informed and written consent from the participants was obtained before the initiation of the study for study participation and for publication of the pictures used in the manuscript. The experimental protocol was approved by the University of Gdańsk, and all methods were performed according to the relevant guidelines and regulations.

Methods

Visualization of fingerprints

The emission of samples in the friction ridge analysis was obtained using the forensic illuminator with an excitation wavelength of 455 nm with forensic camera filter kit: orange (Labino Nova Torch – band width 440–460 nm, typical output 23 lm, 354 mW), and Olympus SZX16 stereo microscope with fluorescence and digital camera with CellSens Standard software. Fluorescence filters for excitation wavelength 460–495 nm or 545–580 nm: SZX2-FG FP or SZX2-FRFP2 (filter unit), GFP or RFP2 (indication); BP 460–495 nm or BP 545–580 nm (excitation filter); BA510F or BA610IF (barrier filter).

Procedure

The procedure for visualizing dactyloscopic traces on the surface of plain paper in Figure 1 consists of the following steps:

1. Preparation of a working solution consisting of 5×10^{-3} M DFO/ethanol, 2% ethanolic solution of PVP (Kollidon® 12PF) and 30% acetic acid in a volume ratio $v_1 : v_2 : v_3$ of 100 : 100 : 1.
2. Plain paper on which there are traces of fingerprints should be impregnated in a working solution

containing DFO in PVP solution – at a concentration of 2% (of PVA) for 5 minutes.

3. After pre-drying (exposure to the room temperature) the sample, it should be heated in an oven for 15 minutes at 80°C.
4. Illuminate the dried paper with a forensic illuminator with a wavelength of 455 nm using an orange filter.

The procedure for visualizing dactyloscopic traces on the surface of thermal paper (in Figure 2) consists of the following steps:

1. A solution consisting of 5×10^{-3} M DFO/ethanol, 2% ethanolic solution of PVP, acetic acid should be mixed with Au/Ag nanoparticles (it is important that the nanoparticles be added freshly before applying the solution to the substrate) in a volume ratio $v_1 : v_2 : v_3$ of 100 : 100 : 1.
2. Thermal paper (warm up at 80°C 15 minutes before impregnation) on which there are traces of fingerprint should be impregnated in a working solution containing DFO in PVP solution – at a concentration of 2% by immersion for 5 minutes.
3. After pre-drying the sample, it should be heated in an oven for 15 minutes at 80°C.
4. Illuminate the dried thermal paper with a forensic illuminator with a wavelength of 455 nm using an orange filter.

Discussion

A procedure for the visualization of dactyloscopic traces on absorbent surfaces, with a particular focus on thermal paper, has been established. The objective of the conducted experiment is the visualization of dactyloscopic traces on so-called ‘difficult surfaces’, with consideration for the reduction of environmental toxicity.

Currently, the most common procedures involving the DFO molecule mainly utilize methanol as a medium, which is highly toxic and cannot be used on-site, meaning outside the laboratory. Furthermore, the procedure is not suitable for thermal paper. Consequently, the authors of the paper demonstrated the necessity to improve existing procedures in terms of lowering toxicity, utilizing the interpretative capabilities of molecular spectroscopy and their previous experimental experience with the DFO molecule in different matrix [15, 16, 17].

Previous studies have indicated the potential for the formation of aggregates in the excited state with DFO in high-polarity solvents such as ethanol [17] and



the possibility of reducing the concentration of DFO for the visualization of dactyloscopic traces after using rigid materials in the form of PVA films [16]. Current experimental studies in rigid materials and computer calculations have thus allowed even to postulate the theory that a DFO cyclodimer, which was customarily named DAK DFO, is involved in the mechanism of revealing fingerprint traces [20].

The greatest challenge in applying this technology was the surface of thermal paper, where

thermos-responsive dyes are present in the structure and can be activated by the solvents used to date. This was observed in the attempts made by other research groups to visualize dactyloscopic traces.

A series of experiments was conducted to investigate the effects of varying concentrations of DFO dye, PVP, and emission-active nanostructures on the resulting fluorescence. Finally, the optimal composition of the solution for visualization was determined, where the concentration of DFO in the solution was

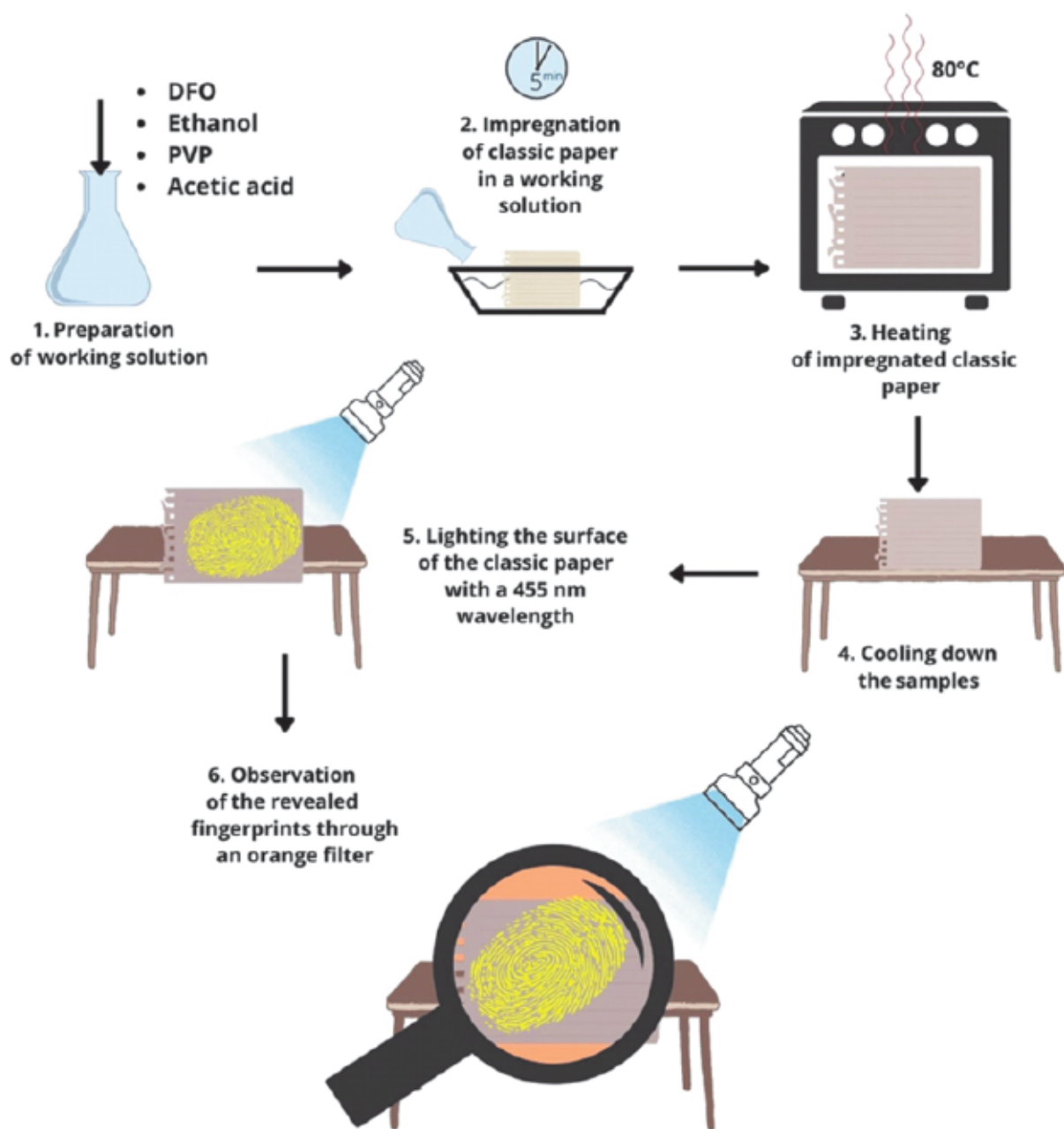


Figure 1. Fingerprint on standard paper – the new procedure for fingerprint detection.

5×10^{-3} M, and the concentration of PVP was between 2 and 5% (the amount used depended on the type of paper, its structural and physicochemical properties). The research was conducted on a thermal meter used for receipts, and plain paper was used for photocopying. A series of repetitions of the fingerprint revelation process was carried out for samples prepared by the volunteer on the indicated substrates. The number of substrates was 25 for plain paper and 25 for thermal paper. Figure 3 shows the revealed fingerprints on

standard paper, and on thermal paper and a reference sample.

The two substrates differ in two key aspects: the addition of nanoparticles in the case of thermal paper, and the earlier step of annealing at 80°C the thermal paper before applying the visualization solution. To validate the fingerprint visualization, a reference sample of a fingerprint was made by reflecting a pre-colored finger with ink on the surface of the same type of paper. This procedure was employed to ascertain the

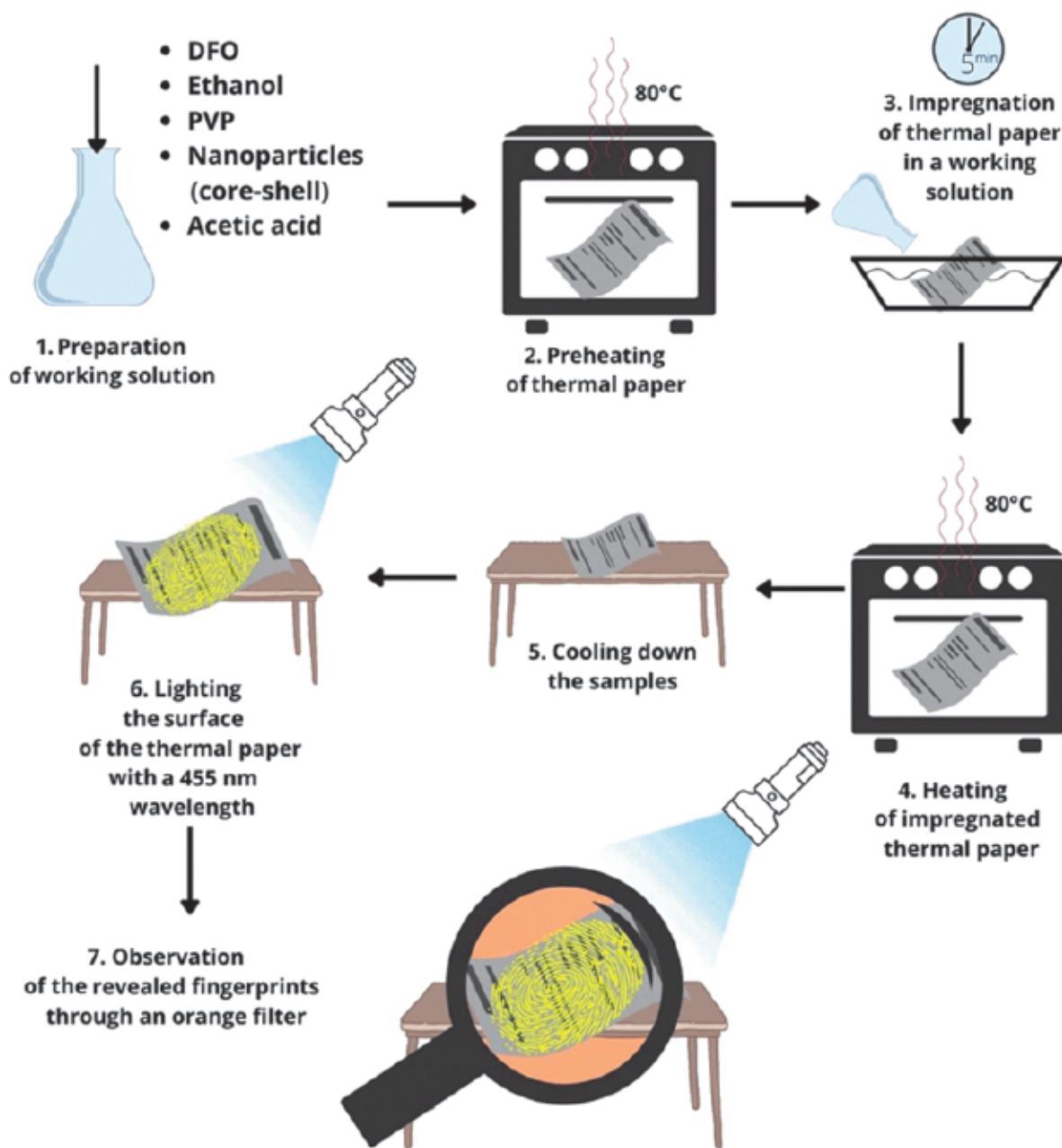


Figure 2. Fingerprint on thermal paper – the new procedure for fingerprint detection



absence of false positives or false negatives in the fingerprint lines. This was achieved by confirming that prints made on the same substrate, but visualized using different methods, were identical.

The objective of this research was to develop a solution for visualizing dactyloscopic traces using 1,8-diazafluoren-9-one (DFO) on absorbent substrates, with a particular focus on classical and thermal paper. The aim was to effectively reveal fingerprints. In addition, the qualitative and quantitative composition of the final solution was developed based on a non-toxic final solution and the aggregation of DFO in polyvinylpyrrolidone (PVP) polymer [15].

Notably, the composition of the final solution based on DFO in PVP polymer for the visualization of fingerprint traces on the surface of thermal paper is enhanced by the addition of an ethanolic solution of Au/Ag core-shell nanoparticles. The visualization of fingerprints is increased by the fluorescence of the revealed trace, which is improved in readability. This enables the study of the characteristics of the trace in the form of minutiae, which is the basis of dactyloscopic analysis.

We propose a solution for visualising dactyloscopic traces on difficult surfaces in the form of thermal paper, which can also be used for surfaces in the form of normal paper. The procedure is primarily based on the formation of DFO aggregates in the PVP polymer. An additional advantage is that it can be used at the scene

of an incident, using appropriate forensic illuminators and appropriate filter, and in a more advanced form in laboratories, where the final visualisation is done using a stereoscopic microscope with fluorescence. Furthermore, the reagents used have a much lower toxicity, compared to current procedures in forensic laboratories using DFO, where the leading solvent is methanol [8, 12, 13, 14].

Examples of the execution and application of the new procedure for fingerprint visualization on paper

For the identification result to be valid, the comparative material and the evidence must have a certain number of common features (same minutiae). In Poland, 12 is taken as the lower limit. Figure 3 shows a reference fingerprint (a) and one revealed on the surface of plain (b) and thermal paper (c) using the proposed non-toxic procedure. The 12 minutiae are shown, which overlap with the minutiae present on the reference print. In addition, Figure 4 shows how fingerprints are revealed on thermal paper using current procedures and our procedure. Figure 4 shows categorical information, only by using the appropriate concentration of DFO, the required polymer, and control of its concentration, it is possible to reveal the minutiae on the surface of the thermal paper.

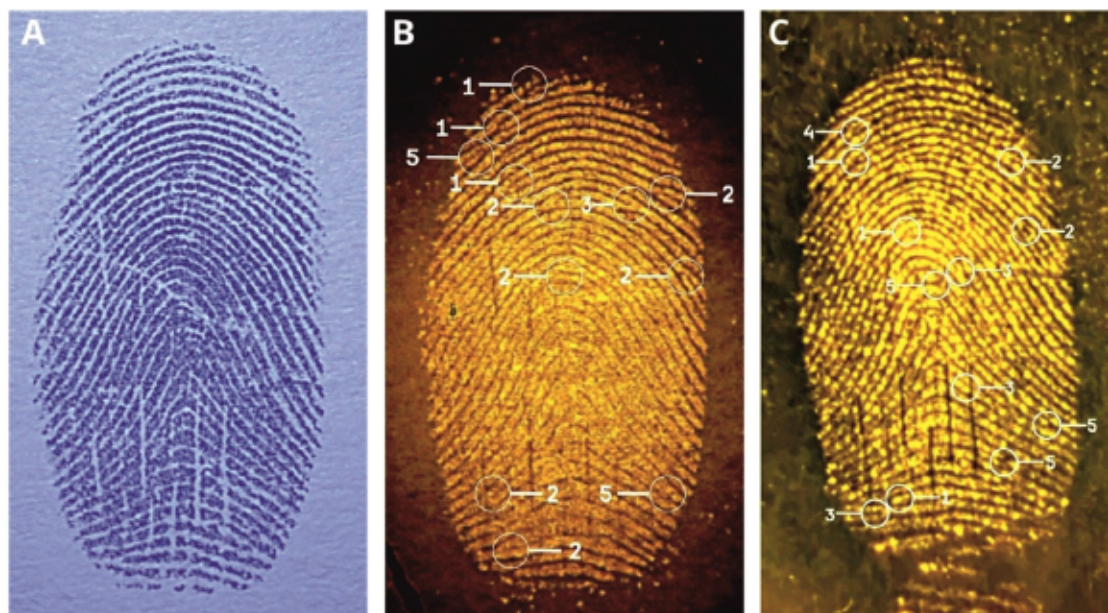


Figure 3. A. Ink print of a finger (reference); B. Friction ridge analysis of the fingerprint trace revealed by the new method on the surface of plain paper, 1 – beginning, 2 – single branch, 3 – single joint, 4 – loop, 5 – ridge ending; C. Friction ridge analysis of the dactyloscopic trace revealed by the new method on the surface of the thermal paper, 1 – beginning, 2 – single branch, 3 – single joint, 4 – loop, 5 – ridge ending.



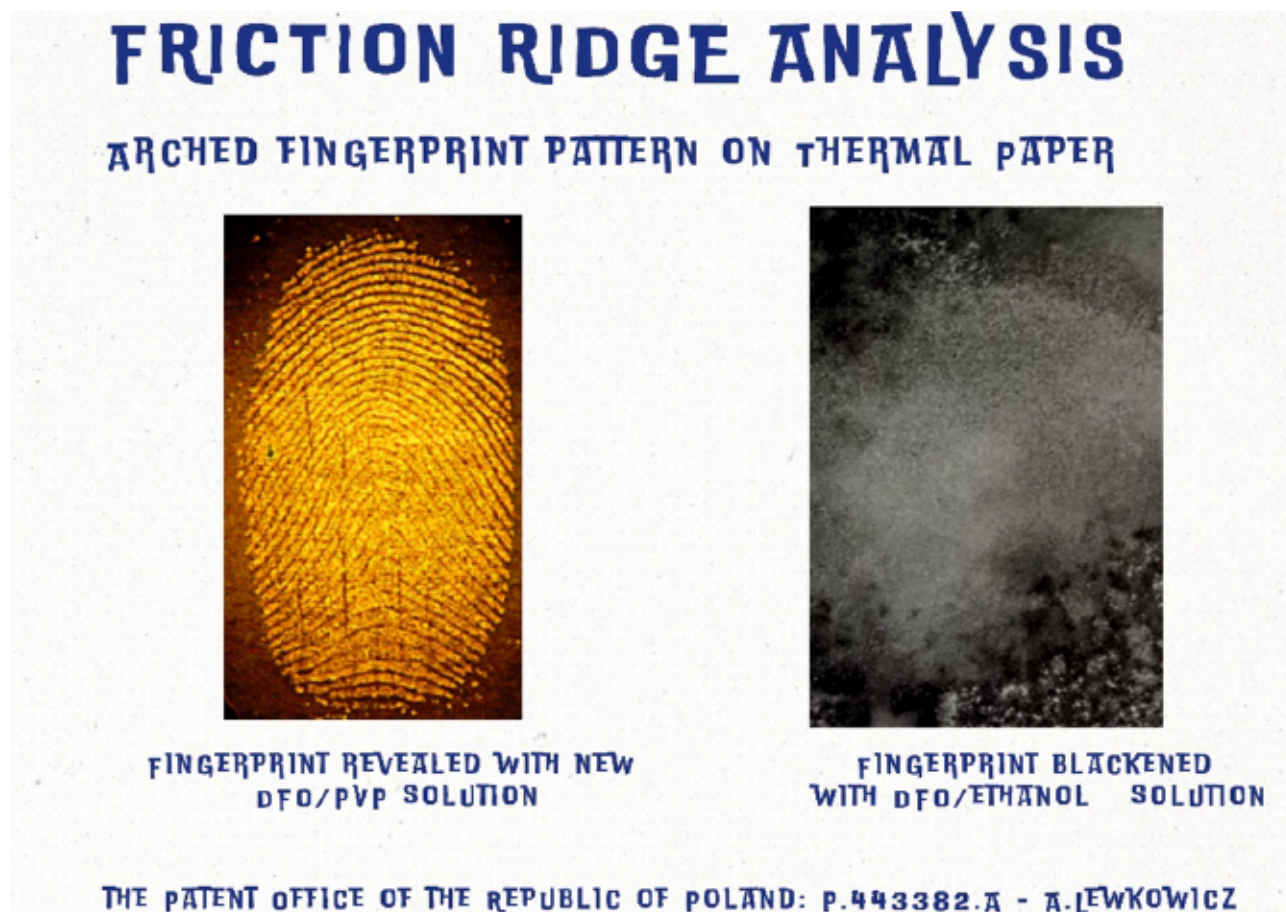


Figure 4. Comparison of fingerprint made with DFO/PVP solution and with DFO/ethanol solution revealed on thermal paper.

Conclusions

The invention in the form of a solution for visualizing fingerprint traces on a porous surface (standard paper and thermal paper) was created as a replacement for currently used procedures. The novel procedure is characterized by the following elements:

- Reduced toxicity of the solution,
- The previously unused concentration of PVP in the solution: 2–5% [15]. This element affects the preservation of the solution and extends its shelf life, in addition to protecting the surface layer and the revealed fingerprint traces,
- Added to the composition of the working solution, used to visualize fingerprint traces on the surface of thermal paper, Au/Ag nanoparticles (core-shell), which enhance the fluorescence of the revealed trace and improve its legibility so that it is possible to carry out friction ridge analysis based on the study of the characteristics of the trace in the form of minutiae.

The solution developed is primarily for application, adapted to the conditions available at the scene of an incident, i.e. with the possibility of using pre-prepared solutions and forensic illuminators with the appropriate excitation wavelength.

Acknowledgements

This research was supported by the grant: 2021/41/B/HS5/03250 (A. L.; M. Cz.; E. G., M. Ch.) financed by National Science Centre, Poland.



References

- Alem L, Valentin ESB, Cunha MA, Santos OCL, Nogueira TLS, Carvalho EF, et al. Efficiency of DNA recovery from fingerprints enhanced with black and magnetic powders. *Forensic Sci Int Genet Suppl Ser.* 2017 Dec 1;6:e490-e491.
- Nontapirom K, Bunakharasawat W, Sojikul P, Panvisavas N. Assessment and prevention of forensic DNA contamination in DNA profiling from latent fingerprint. *Forensic Sci Int Genet Suppl Ser.* 2019 Dec 1;7(1):546-548.
- Raymond JJ, Roux CC, Walsh SJ. Friction ridge skin: interaction between fingerprint detection and DNA/biological material. In: Jamieson A, Moenssens A, editors. *Wiley encyclopedia of forensic science.* Wiley; 2009. p. 1-7.
- Grigg R, Mongkolaussavaratana T, Pounds CA, Sivagnanam S. 1, 8-diazafluorenone and related compounds. A New reagent for the detection of α -amino acids and latent fingerprints. *Tetrahedron Letters.* 1990;31(49), 7215-7218.
- Hamilton PB. Amino-acids on hands. *Nature.* 1965;205(4968):284-285.
- Wilkinson D. Study of the reaction mechanism of 1,8-diazafluoren-9-one with the amino acid, L-alanine. *Forensic Sci Int.* 1999;109(2000):87-103.
- Friesen JB. Forensic chemistry: the revelation of latent fingerprints. *J Chem Educ.* 2015 Mar 10;92(3):497-504.
- D'Elia V, Materazzi S, Iuliano G, Niola L. Evaluation and comparison of 1,2-indanedione and 1,8-diazafluoren-9-one solutions for the enhancement of latent fingerprints on porous surfaces. *Forensic Sci Int.* 2015 Sep 1;254:205-214.
- Stojković S, Oklevski S, Jasuja OP, Najdoski M. Visualization of latent fingermarks on thermal paper: a new method based on nitrogen dioxide treatment. *Forensic Chemistry.* 2020;17:100196.
- Schwarz L, Klenke I. Improvement in latent fingerprint detection on thermal paper using a one-step ninhydrin treatment with polyvinylpyrrolidones (PVP). *J Forensic Sci.* 2010 Jul;55(4):1076-1079.
- Luo YP, Zhao Y Bin, Liu S. Evaluation of DFO/PVP and its application to latent fingermarks development on thermal paper. *Forensic Sci Int.* 2013;229(1-3):75-79.
- Szczepański T, Więckiewicz U, Klemczak K, Chyczewska A. A study of fluorescence emission intensity of reaction products between selected amino acids and DFO, 1,2-indanedione and 1,2-indanedione – zinc chloride. *Issues of Forensic Sciences.* 2014;285(3):1-5.
- Trozzi TA, Schwartz RL, Leighton LD, Schehl SA, Trozzi YE, Wade C, editors. *Processing guide for developing latent prints.* United States Department of Justice. Federal Bureau of Investigation, Laboratory Division; 2001.
- Conn C, Ramsay G, Roux C, Lennard C. The effect of metal salt treatment on the photoluminescence of DFO-treated fingerprints. *Forensic Sci Int.* 2000;116(2001):117-123.
- Lewkowicz A. Patent Pending P.443382 (Polish Patent Office): Method of visualising dactyloscopic traces on absorbent surfaces and final solution for visualising dactyloscopic traces on absorbent surfaces (Sposób wizualizacji śladów daktyloskopijnych na podłożu chłonnym oraz roztwór końcowy do wizualizacji śladów daktyloskopijnych na podłożu chłonnym).
- Zygadło P, Lewkowicz A. Structural-spectroscopic analysis of DFO/PVA films as potential materials used in revealing fingerprints on non-porous surfaces. *Issues of Forensic Sciences.* 2021;312(2):68-80.
- Lewkowicz A, Kantor M, Zalewski W, Bojarski P, Mońka M. Spectroscopic evidence of fluorescence by 1,8-diazafluoren-9-one aggregates – a prospective new ultrasensitive method for fingerprint trace detection. *J Forensic Sci.* 2022 March 28;67(4):1468-1475.
- Lewkowicz A, Bogdanowicz R, Bojarski P, Pierpaoli M, Gryczyński I, Synak A, et al. The luminescence of 1,8-diazafluoren-9-one/titanium dioxide composite thin films for optical application. *Materials.* 2020 Jul 6;13(13):3014-3025.
- Siddhanta S, Wróbel MS, Barman I. Integration of protein tethering in a rapid and label-free SERS screening platform for drugs of abuse. *Chemical Communications.* 2016;52(58):9016-9019.
- Lewkowicz A, Walczewska-Szewc K, Czarnomska M, Gruszczyńska E, Pierpaoli M, Bogdanowicz R, Gryczyński Z. Molecular design using selected concentration effects in optically activated fluorescent matrices. *Int J Mol Sci.* 2024;25,4804-4817.

ORCID

Aneta Lewkowicz  0000-0002-4308-2291
 Emilia Gruszczyńska  0009-0008-0532-9899
 Maciej Wróbel  0000-0002-4521-0760
 Katarzyna Karpienko  0000-0001-9474-3160
 Piotr Bojarski  0000-0003-3863-1521
 Martyna Czarnomska  0000-0003-0110-1666

Corresponding author

Aneta Lewkowicz
 Faculty of Mathematics, Physics and Informatics
 University of Gdańsk
 ul. Wita Stwosza 57
 PL 80-308 Gdańsk
 e-mail: aneta.lewkowicz@ug.edu.pl

PROCEDURA WIZUALIZACJI ŚLADÓW DAKTYLOSKOPIJNYCH NA PAPIERZE ZWYKŁYM I TERMICZNYM Z WYKORZYSTANIEM ELEKTRONOWEJ ENERGII WZBUDZENIA AGREGATÓW 1,8-DIAZAFLUOREN-9-ONU W POLIMERZE POLIWINYLOPIROLIDONU

Wstęp

Wizualizacja śladów daktyloskopijnych jest kluczowym aspektem badań kryminalistycznych. Analiza śladów daktyloskopijnych zebranych na miejscu zdarzenia może być wykorzystana do powiązania obecnych tam osób oraz ewentualnej identyfikacji sprawcy. Ze względu na wysokie ryzyko zanieczyszczenia i zniszczenia dowodów w postaci śladów daktyloskopijnych coraz częściej rezygnuje się z tradycyjnych metod wizualizacji, takich jak proszki ferromagnetyczne lub taśmy [1, 2, 3]. Barwniki fluorescencyjne zyskują natomiast na popularności. W połączeniu ze związkami naturalnie występującymi w substancji potowo-tłuszczowej, która tworzy ślady daktyloskopijne, barwniki te tworzą kompleks fluorescencyjny, widoczny po oświetleniu światłem o odpowiedniej długości fali. Jednym z takich barwników jest 1,8-diazafluoren-9-on (DFO). Możliwość wykorzystania tej cząsteczki do wizualizacji śladów daktyloskopijnych została po raz pierwszy zauważona w 1990 roku [4]. DFO reaguje z α -aminokwasami obecnymi w substancji potowo-tłuszczowej, tworząc kompleksy o barwie purpurowej charakteryzujące się wysoką wydajnością kwantową fluorescencji [5, 6]. Kompleksy te stają się widoczne po wzbudzeniu światłem o długości fali w zakresie 515–550 nm i mogą być obserwowane przez pomarańczowy filtr. DFO znajduje zastosowanie w ujawnianiu śladów linii papilarnych na chłonnych podłożach, takich jak papier [7, 8]. Różne rodzaje papieru (zwykły i termiczny) wymagają odrębnych procesów ze względu na różnice w składzie, zwłaszcza z uwagi na obecność leuko barwników. Ten rodzaj podłoża wymaga zastosowania odpowiednio dostosowanej metody [9].

Przełomem w wizualizacji śladów daktyloskopijnych na powierzchniach papierów termicznych było dodanie nietoksycznego polimeru poliwinylpirolidonu (PVP) do roztworu ujawniającego [10]. Włączenie PVP do roztworów pozwala na utworzenie warstwy na powierzchni papieru termicznego, która chroni podłoże przed niepożądaną aktywacją barwników termoczułych oraz zabezpiecza pozostawione na nim odbitki linii papilarnych. Połączenie cząsteczki DFO z polimerem PVP zaowocowało opracowaniem nowej metody dedykowanej papierom termicznym [11]. Procedura zaproponowana przez Luo Y.P. i in. zakłada użycie heksanu, wysoce toksycznego rozpuszczalnika o właściwościach łatwopalnych,

rakotwórczych i niebezpiecznych dla środowiska. Inne techniki wykorzystujące DFO do wizualizacji śladów daktyloskopijnych również opierają się na toksycznych substratach, takich jak metanol [8, 12, 13, 14]. Ze względu na zdrowie osób wykorzystujących dane procedury i bezpieczeństwo środowiska warto zrezygnować z toksycznych substancji i zastąpić je bezpieczniejszymi odczynnikami.

Opisane w niniejszym artykule badania miały na celu opracowanie nowej procedury opartej na odczynnikach o niskiej toksyczności, która może być stosowana zarówno w przypadku papieru klasycznego, jak i termicznego. Ponadto dodatek wodnego roztworu nanocząstek Au/Ag *core-shell* został użyty do procedury ujawnienia śladów daktyloskopijnych na papierze termicznym. Właściwości spektroskopowe tych nanocząstek zwiększają intensywność fluorescencji powstałych produktów reakcji, co sprzyja ujawnianiu śladów za pomocą nowej procedury. Dodanie nanocząstek do roztworu oraz obecność agregatów DFO w celu ujawnienia śladów daktyloskopijnych jest nowością w kontekście obecnie znanych metod wykorzystujących DFO. Poprzednie prace autorów niniejszego artykułu przedstawiały możliwość uzyskania agregatów DFO w sztywnych matrycach oraz wykorzystania DFO do wizualizacji odbitek linii papilarnych na niechłonnych powierzchniach [15, 16, 17, 18]. Niniejsza praca przedstawia możliwość zastosowania agregacji cząsteczki DFO do ujawniania śladów daktyloskopijnych na powierzchniach chłonnych ze szczególnym uwzględnieniem papieru termicznego oraz dodatkowych składników matrycy w postaci polimeru PVP i nanocząstek Au/Ag.

Materiały i metody

Materiały

1,8-diazafluoren-9-on (DFO), polimer poliwinylpirolidonu (PVP, nazwa producenta: Kollidon 12), etanol 99,8%, kwas octowy 30%, (Sigma-Aldrich Monachium, Niemcy), nanocząstki Au/Ag (*core-shell*) w roztworze wodnym zostały przygotowane w sposób opisany w artykule Siddhanty i in. [19].



Skład roztworów

Szczegóły dotyczące składu roztworów zawierają tabele 1 i 2.

Zebranie odbitek linii papilarnych

Model doświadczalny stanowiła odbitka palca na papierze zwykłym i termicznym. Uczestniczce badania (zdrowa kobieta) zalecono powstrzymanie się od jedzenia i picia oraz zaniechanie mycia rąk przez co najmniej 1 godzinę przed pobraniem śladu. Pozostawiono odbitkę linii papilarnych – palec wskazujący – na papierze termicznym i zwykłym. Próba ślepa została wykonana na papierze zwykłym i termicznym bez odbitek palców. Odbitka pozostawiona na papierze była impregnowana zgodnie z ustaloną procedurą [15], a następnie obserwowana przy użyciu mikroskopu fluorescencyjnego.

Zgoda na przeprowadzenie badania

Badanie zostało zatwierdzone przez Komisję ds. Etyki Badań Naukowych Uniwersytetu Gdańskiego. Przed rozpoczęciem badania uzyskano pełną, świadomą i pisemną zgodę uczestników na udział w badaniu oraz na publikację zdjęć wykorzystanych w manuskrypcie. Protokół eksperymentalny został zatwierdzony przez Uniwersytet Gdański, a wszystkie metody zostały przeprowadzone zgodnie z odpowiednimi wytycznymi i przepisami.

Metody

Wizualizacja śladów daktyloskopijnych

Ujawnienie śladów daktyloskopijnych przeprowadzono przy użyciu oświetlacza kryminalistycznego o długości fali wzbudzenia 455 nm z zestawem filtrów do kamery kryminalistycznej: pomarańczowy (Labino Nova Torch – szerokość pasma 440–460 nm, moc wyjściowa 23 lm, 354 mW) oraz mikroskopu stereoskopowego Olympus SZX16 z fluorescencją i kamerą cyfrową z oprogramowaniem CellSens Standard. Filtry fluorescencyjne dla długości fali wzbudzenia 460–495 nm lub 545–580 nm: SZX2-FG FP lub SZX2-FRFP2 (jednostka filtrująca), GFP lub RFP2 (wskazanie); BP 460–495 nm lub BP 545–580 nm (filtr wzbudzający); BA510F lub BA610IF (filtr barierowy).

Procedura

Procedura wizualizacji śladów daktyloskopijnych na powierzchni zwykłego papieru (Rycina 1) składa się z następujących kroków [15]:

1. Przygotowanie roztworu roboczego z 5×10^{-3} [M] DFO/etanol, 2% etanolowego roztworu PVP

(Kollidon® 12PF) i 30% kwasu octowego w stosunku objętościowym $v_1 : v_2 : v_3$ wynoszącym 100 : 100 : 1.

2. Impregnowanie w roztworze roboczym zawierającym DFO w roztworze PVP – w stężeniu 2% (PVA) przez 5 minut zwykłego papieru, na którym znajdują się ślady daktyloskopijne.
3. Wysuszenie próbki (w temperaturze pokojowej) i wygrzewanie w piecu przez 15 minut w temperaturze 80°C.
4. Ujawnianie odbitek linii papilarnych przy użyciu oświetlacza kryminalistycznego o długości fali wzbudzenia 455 nm (pomarańczowy filtr).

Procedura wizualizacji śladów daktyloskopijnych na powierzchni papieru termicznego (Ryc. 2) składa się z następujących kroków [15]:

1. Przygotowanie roztworu 5×10^{-3} [M] DFO, w 2% etanolowym roztworze PVP i 30% kwasu octowego należy zmieszać z nanocząstkami Au/Ag (ważne jest, aby nanocząstki były dodane przed nałożeniem roztworu na podłoże) w stosunku objętościowym $v_1 : v_2 : v_3$ wynoszącym 100 : 100 : 1.
2. Wygrzewanie w temperaturze 80°C przez 15 minut papieru termicznego, a następnie impregnowanie w roztworze roboczym zawierającym DFO w roztworze PVP – w stężeniu 2% przez zanurzenie na 5 minut.
3. Wysuszenie próbki (w temperaturze pokojowej) i wygrzewanie w piecu przez 15 minut w temperaturze 80°C.
4. Ujawnienie odbitek linii papilarnych przy użyciu oświetlacza kryminalistycznego o długości fali wzbudzenia 455 nm (pomarańczowy filtr).

Dyskusja

Opracowano procedurę wizualizacji śladów daktyloskopijnych na powierzchniach chłonnych ze szczególnym uwzględnieniem papieru termicznego.

Celem przeprowadzonego eksperymentu jest wizualizacja śladów daktyloskopijnych na tak zwanych „trudnych powierzchniach” z uwzględnieniem zmniejszenia toksyczności dla środowiska. Obecnie najpopularniejsze procedury wykorzystujące cząsteczkę DFO używają głównie metanolu jako środowiska reakcji, który jest wysoce toksyczny i nie może być stosowany na miejscu zdarzenia, czyli poza laboratorium. Co więcej procedury te nie są odpowiednie dla papieru termicznego. W związku z tym autorzy artykułu wykazali konieczność ulepszenia istniejących procedur pod względem obniżenia toksyczności, wykorzystując poznane właściwości spektroskopowe molekuły DFO w różnych matrycach [16, 17, 18].

Wcześniejsze badania wskazywały na możliwość tworzenia agregatów w stanie wzbudzonym z DFO w rozpuszczalnikach o wysokiej polarności, takich jak etanol [17] i możliwość zmniejszenia stężenia DFO w celu wizualizacji śladów daktyloskopijnych po zastosowaniu



sztynnych materiałów w postaci folii PVA [16]. Obecne badania eksperymentalne w sztywnych materiałach i obliczenia komputerowe pozwoliły na postulowanie teorii, że cyklodimer DFO, który został zwyczajowo nazwany DAK DFO, jest zaangażowany w mechanizm ujawniania śladów linii papilarnych [20]. Największym wyzwaniem w zastosowaniu tej procedury była powierzchnia papieru termicznego, w którego strukturze obecne są barwniki termoczułe, które mogą być aktywowane przez stosowane dotychczas rozpuszczalniki. Zostało to zaobserwowane w próbach wizualizacji śladów daktyloskopijnych podejmowanych przez inne grupy badawcze.

Przeprowadzono serię eksperymentów w celu zbadania wpływu różnych stężeń barwnika DFO, PVP i nanostruktur Au/Ag na uzyskaną fluorescencję. Ostatecznie określono optymalny skład roztworu do wizualizacji, w którym stężenie DFO w roztworze wynosiło 5×10^{-3} M, a stężenie PVP wynosiło od 2 do 5% (zastosowana ilość zależała od rodzaju papieru, jego właściwości strukturalnych i fizykochemicznych). Badania przeprowadzono na papierze termicznym używanym do paragonów oraz na papierze ksero. Serię powtórzeń procesu ujawniania odbitek palców przeprowadzono dla próbek przygotowanych przez ochotnika na wskazanych podłożach. Liczba podłoży wynosiła 25 dla zwykłego papieru i 25 dla papieru termicznego. Rycina 3 przedstawia ujawnione odbitki palców na zwykłym papierze i na papierze termicznym oraz próbkę referencyjną. Oba podłoża różnią się dwoma kluczowymi aspektami: dodaniem nanocząstek metali w przypadku papieru termicznego oraz wcześniejszym etapem wygrzewania papieru termicznego w temperaturze 80°C przed zastosowaniem roztworu do wizualizacji odbitek linii papilarnych. Aby zweryfikować wizualizację odbitek palców, wykonano próbkę referencyjną odbitki palca, odbijając wcześniej zabarwiony palec tuszem na powierzchni tego samego rodzaju papieru. Procedura ta została zastosowana w celu upewnienia się, że w liniach papilarnych nie występują fałszywie dodatnie lub fałszywie ujemne wyniki. Osiągnięto to poprzez potwierdzenie, że odbitki palców wykonane na tym samym podłożu, ale wizualizowane przy użyciu różnych metod, były identyczne. Opracowano rozwiązania do wizualizacji śladów daktyloskopijnych przy użyciu 1,8-diazafluoren-9-onu (DFO) na chłonnych podłożach ze szczególnym uwzględnieniem papieru klasycznego i termicznego, ujawniając skutecznie odbitki palców. Ponadto sporządzono jakościowy i ilościowy skład roztworu w oparciu o nietoksyczny roztwór końcowy i agregację DFO w polimerze poliwinylpirolidonu (PVP) [15].

Warto zauważyć, że skład końcowego roztworu opartego na DFO w polimerze PVP do wizualizacji śladów daktyloskopijnych na powierzchni papieru termicznego jest wzbogacony poprzez dodanie etanolowego roztworu nanocząstek Au/Ag (*core-shell*), co znacząco wpływa na

wzmocnienie fluorescencji i wizualizację ujawnionego śladu, który jest bardziej czytelny. Umożliwia to badanie charakterystyki śladu w postaci minucji, co jest podstawą analizy daktyloskopijnej.

Do wizualizacji śladów daktyloskopijnych na trudnych powierzchniach w postaci papieru termicznego autorzy niniejszej pracy proponują rozwiązanie, które może być również stosowane do powierzchni w postaci zwykłego papieru. Opiera się ono głównie na tworzeniu agregatów DFO w polimerze PVP. Dodatkową zaletą jest to, że proces ten, z użyciem odpowiednich oświetlaczy kryminalistycznych i odpowiedniego filtra, może być stosowany na miejscu zdarzenia, a w bardziej zaawansowanej formie w laboratoriach, gdzie ostateczna wizualizacja odbywa się za pomocą mikroskopu stereoskopowego z fluorescencją. Ponadto stosowane odczynniki mają znacznie niższą toksyczność w porównaniu do tych, których używa się w obecnych procedurach w laboratoriach kryminalistycznych wykorzystujących DFO, gdzie wiodącym rozpuszczalnikiem jest metanol [8, 12, 13, 14].

Przykłady wykonania i zastosowania nowej procedury wizualizacji odbitek linii papilarnych na papierze

Potwierdzenie otrzymania prawidłowego wyniku wizualizacji odbitki linii papilarnych jest uzyskane poprzez wskazanie określonej liczby cech wspólnych (tych samych minucji) dla materiału porównawczego i materiału dowodowego. W Polsce za dolną granicę przyjmuje się 12 takich cech. Rycina 3 przedstawia referencyjną odbitkę palca (a) oraz odbitkę ujawnioną na powierzchni papieru zwykłego (b) i termicznego (c) przy użyciu proponowanej nietoksycznej procedury. Pokazano 12 minucji, które pokrywają się z minucjami obecnymi na odbitce palca referencyjnego. Ponadto rycina 4 pokazuje, w jaki sposób odbitki palców są ujawniane na papierze termicznym przy użyciu obecnych procedur i procedury opisanej w niniejszej pracy. Rycina 4 potwierdza, że tylko przy użyciu odpowiedniego stężenia DFO, polimeru i kontroli jego stężenia możliwe jest ujawnienie minucji na powierzchni papieru termicznego.

Podsumowanie

Procedura wizualizacji śladów daktyloskopijnych na powierzchni porowatej (papier zwykły i papier termiczny) powstała jako zamiennik obecnie stosowanych procedur. Nowatorska procedura charakteryzuje się następującymi elementami:

- zmniejszoną toksycznością roztworu,
- zastosowaniem stężenia PVP w roztworze: 2–5% [15]. Ten element wpływa na konserwację roztworu



i, oprócz ochrony warstwy powierzchniowej i ujawnionych śladów linii papilarnych, wydłuża okres jego przydatności do użycia,

- dodaniem nanocząstek Au/Ag (*core-shell*) do roztworu roboczego zastosowanego do wizualizacji śladów linii papilarnych na powierzchni papieru termicznego, które wzmacniają fluorescencję ujawnionego śladu i poprawiają jego czytelność, dzięki czemu możliwe jest przeprowadzenie analizy śladów w oparciu o badanie charakterystyki w postaci minucji.

Opracowane rozwiązanie ma przede wszystkim charakter aplikacyjny, dostosowany do warunków dostępnych na miejscu zdarzenia, tj. z możliwością wykorzystania gotowych roztworów i oświetlaczy kryminalistycznych o odpowiedniej długości fali wzbudzenia.

Finansowanie

Badania zostały sfinansowane przez grant Narodowego Centrum Nauki 2021/41/B/HS5/03250 (A. L.; M. Cz.; E. G., M. Ch.)