

E.A. Biblioteca	
C.N.	VO PUBLICACIONES
ARCHIVO	AÑO
Nº 1	1976

07.76.10

CNEA-NT 21/76

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION
GERENCIA DE RADIOISOTOPOS Y RADIACIONES

ANALISIS POR ACTIVACION DE RESTOS DE DISPAROS
Y SU APLICACION EN QUIMICA LEGAL

Carlos A. Palacios, Edgardo A. Lugarzo y Eduardo J. Gobbi *

Ricardo O. Korob, Isaac M. Cohen, Héctor Rocca,
Marcelino Lage y Gregorio B. Baró **

* Policía Federal - División Laboratorio Químico

** C.N.E.A. - Gerencia de Radioisótopos y Radiaciones - División Aplicaciones

Buenos Aires - Setiembre de 1976

CONTENIDO

<u>SECC.</u>		<u>PAG.</u>
	Resumen	1
1.0.0	Introducción	2
2.0.0	Parte Experimental	3
3.0.0	Resultados	4
4.0.0	Conclusiones	5
5.0.0	Bibliografía	7
	Tabla I	8
	Tabla II	9
	Tabla III	10
	Fig. 1	11
	Fig. 2	12

Resumen

Se ha realizado la determinación de bario y antimonio en restos de fulminantes de fabricación nacional usando técnicas de análisis por activación neutrónica, con el objeto de reemplazar al método de detección de disparos de armas de fuego por medio de la difenilamina, usado frecuentemente en química legal.

Se presentan los resultados obtenidos y se discuten las ventajas y limitaciones del método referidas a su utilización como prueba legal.-

Abstract

The determination of barium and antimonium by neutron activation analysis have been performed in primer residues of national manufacture, with the purpose of replacing the difenilamine method of firearm shot detection, frequently used in legal chemistry. Results obtained are presented and advantages and limitations of the method are discussed, respecting its use as legal probe.-

1.0.0 INTRODUCCION

El método de la difenilamina sulfúrica para la determinación de restos de deflagración en manos de individuos que han disparado armas de fuego, ha perdido eficacia a través del tiempo. Las razones fundamentales de este hecho son; el perfeccionamiento en la fabricación de las pólvoras, hasta casi una exacta estequiometría en su composición, y el perfecto cierre de las armas de fuego. Nuestra experiencia con este método nos ha llevado a encontrar más del 95% de casos negativos, índice suficiente como para demostrar la ineficacia del mismo.

Es por esta razón que se ha intentado la detección de elementos característicos del fulminante del proyectil en las manos de tiradores. De acuerdo con la información brindada por Fabricaciones Militares y fábricas privadas se ha establecido que en todos los fulminantes de manufactura nacional se encuentran Ba y Sb.

Harrison y Gilroy (1) encontraron dichos elementos en los restos de fulminante que se depositan en las manos de los individuos que habían disparado armas de fuego, utilizando técnicas de análisis por activación.

Bellanca y colaboradores (2, 3) fueron los primeros en desarrollar un método de análisis simultáneo de ambos elementos, con separación radioquímica. La muestra irradiada, que consistía en un film de parafina, se disolvía en medio ácido en presencia de portadores de Ba y Sb. El Ba era precipitado como sulfato por agregado de SO_4H_2 y el Sb al estado de Sb^{+5} era extraído con éter isopropílico de la solución, que previamente se había hecho 7 M en ClH . Luego de reducir el Sb^{+5} a Sb^{+3} se reextraía con agua y se precipitaba en medio ácido el trisulfuro de antimonio por pasaje de SH_2 . Los nucleídos medidos eran ^{139}Ba y ^{122}Sb .

Posteriormente Scott y colaboradores (4) efectuaron el análisis por activación instrumental de Sb, localizando mediante una placa sensible los sitios en los que los restos de deflagración se habían depositado sobre una película de colodión usada como soporte. A continuación se medía ^{122}Sb en esos sitios activos, con un detector de Ina(Tl) .

Albu-Yaron y Amiel (5) realizaron la medición de Sb a partir de ^{122}Sb utilizando un detector de Ge(Li) de alta resolución.

Debido al hecho de que en la práctica forense es muy importante la posibilidad de conservación de la muestra, se ha tratado de poner a punto un método de análisis puramente instrumental para la determinación de Ba y Sb. La Tabla I resume las características de los radionucleídos de ambos elementos que se producen por captura neutrónica. De la misma se deduce que los nucleídos más convenientes para la determinación simultánea, son ^{131}Ba y ^{122}Sb .

En una primera etapa sólo se determinó la presencia de ^{122}Sb , para ello se

utilizó un detector de INa(Tl) de 3" x 3" acoplado a un detector multicanal de 512 canales; en una segunda etapa se decidió incluir al Ba como otro elemento a determinar, con el fin de aumentar la probabilidad de decisión, disminuyendo simultáneamente la posibilidad de contaminación debida a la ocupación del sospechoso.

2.0.0 PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras fueron tomadas del dorso de la mano, entre los dedos pulgar e índice, incluyendo la zona de los mismos que queda hacia la parte superior cuando se empuña un arma.

La operación se hizo utilizando papel de filtro de uso analítico (W. y R. Balston Ltd. Whatmann Nº 541 "libre de cenizas"), impregnado con una solución de NO_3H p. a (forense) al 5%, previa comprobación de que tanto el papel como el ácido estuviesen exentos de elementos que pudiesen contaminar o interferir el ensayo.

La toma debe practicarse en dos etapas: la primera, con una porción de papel humedecido en el ácido nítrico, de lavado y; una segunda, con papel seco, de secado. El rendimiento de esta operación así realizada es de alrededor del 50 al 60%, según pudo determinarse por evaporación sobre la piel, de standards de Ba y Sb, efectuando luego el análisis de los mismos, aplicando la técnica descripta.

Para la toma de muestra se ha tenido en cuenta los siguientes detalles:

- a) Utilización de papel de filtro de la misma marca y característica. No se observaron diferencias significativas entre distintas cajas de la misma marca.
- b) Utilización de porciones de papel de igual tamaño para todos los casos, muestras, standards, blancos.
- c) Intenso raspado de la zona de interés.
- d) Utilización, por parte del operador, de guantes descartables, previo lavado de sus manos.
- e) Almacenamiento del material obtenido en recipientes de plástico.
- f) Control de las operaciones que el sospechoso pudiera haber hecho con sus manos, o las que se hubieran realizado con las manos de la víctima.

Lo indicado en los puntos d), e) y f) fue realizado con el objeto de evitar cualquier contaminación posterior al disparo.

Las irradiaciones se efectuaron en las cajas de irradiación del Reactor RA3, del Centro Atómico Ezeiza. Las muestras, envasadas y selladas en tubos de polietileno previamente lavados con NO_3H y agua destilada, fueron irradiadas en cápsulas de aluminio durante ocho horas a un flujo aproximado de $2 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Se irradiaron tubos de polietileno vacíos, y se midieron con el fin de demostrar que no producían nucleidos cuyas actividades interfirieran la medición. Volúmenes exactamente medidos de soluciones patrón de Ba y Sb, preparadas a partir de drogas espectrográficamente puras, se evaporaron sobre hojas de papel de filtro, similares a las usadas para la toma de muestra, y se irradiaron junto con las mismas, con el propósito de normalizar el proceso.

Diez días después del fin de la irradiación, los tubos de polietileno que contenían a las muestras fueron lavados con NO_3H 1:1, luego con agua destilada, y finalmente, secados y acondicionados para su medición.

3.0.0 RESULTADOS

Tal como se mencionó anteriormente, en una primera etapa, se efectuaron únicamente ensayos de determinación de Sb.

A los efectos de verificar la posibilidad de hallazgo de falsos positivos por contaminación ocupacional, se efectuaron una serie de ensayos sobre manos de personas, de distintas profesiones y oficios, que no hubiesen disparado o manipulado armas de fuego. Los resultados obtenidos se aprecian en la Tabla II.

Posteriormente se realizaron ensayos sobre manos de individuos inmediatamente después de haber éstos efectuado un disparo. Estos ensayos se hicieron tanto en ambientes cerrados como al aire libre, utilizando armas de distintos tipos y calibres, como puede apreciarse en la Tabla III.

En un paso más avanzado de la investigación, se incluyó la detección simultánea de Ba, a fin de disminuir la posibilidad de falsos positivos. Para evitar la separación química de los elementos a determinar, se decidió utilizar un detector de Ge(Li) de 14% de eficiencia respecto a un cristal de $\text{Na}(\text{Tl})$ de 3" x 3" y resolución de 2,3 keV para el pico de 1.332 keV del ^{60}Co , con cambiador automático de muestras, acoplado a un analizador multicanal de 4.096 canales con salida por cinta perforada. Se midieron los picos de 564 keV del ^{122}Sb y 124 keV del ^{131}Ba . El cálculo de concentraciones se efectuó mediante un programa preparado para su utilización en una computadora de mesa Hewlett - Packard 9810 A.

El arma utilizada en esta etapa fue un revólver calibre 38 largo. Los resultados obtenidos se desglosan en los histogramas adjuntos. El estudio estadístico efectuado arrojó los siguientes datos:

$$(58) \quad \overline{X} = 0,45, \quad \sphericalangle = 0,17$$

$$(55) \quad \overline{X} = 1,35; \quad \sphericalangle = 0,74$$

Los números entre paréntesis indican el número de casos estudiados.

Se efectuó un ensayo con el fin de establecer si efectivamente se producía un depósito de Ba y Sb luego de un disparo, obteniéndose los siguientes resultados:

		Sb (mg)	Ba (mg)
Químico:	disparo	0,208	1,21
	blanco	0,095	0,36
Oficinista:	disparo	1,173	1,32
	blanco	0,080	1,03

4.0.0 CONCLUSIONES

El análisis acerca del método propuesto debe contemplar dos aspectos fundamentales; el primero de ellos es la posibilidad de la determinación simultánea de ambos elementos, que puede efectuarse con exactitud, precisión y sensibilidad adecuadas; el segundo, se refiere a la aplicación de esta técnica al estudio forense, cuya importancia es fundamental para los fines propuestos.

Es importante partir de la premisa de que los resultados obtenidos con este método, así como los que se obtuvieran con cualquier otro que se haya propuesto, no podrán constituir en sí mismos una prueba concluyente acerca de la posibilidad de probar que un individuo haya disparado o no un arma. Deben tenerse en cuenta factores tales como la ocupación del individuo, así también como la posibilidad de aparición de Ba y Sb en las manos del mismo, debida a algún hecho fortuito.

Sin embargo, se puede afirmar que la realización de este ensayo sumado a las otras evidencias que pudieran surgir de la instrucción, puede constituir una prueba útil para la causa.

Del análisis de los datos consignados anteriormente pueden extraerse las siguientes conclusiones:

a) Se observa una marcada influencia de la ocupación del individuo con respecto al valor hallado, como surge del estudio del valor de los blancos obtenidos. Así por ejemplo: ensayos realizados con individuos cuyas ocupaciones estaban relacionadas con las industrias de la impresión arrojaron datos sumamente elevados, que no fueron utilizados en la construcción de los histogramas. Datos así de altos servirían como para alertar al analista a invalidar la prueba. Valores obtenidos con mecánicos de au-

tomóviles cayeron dentro de la distribución de los obtenidos con sujetos que dispararon un arma. Es en estos casos como el mencionado cuando se debe tener en cuenta la posibilidad de arribar a una conclusión errónea por una causa ajena al hecho en sí. No obstante, es importante destacar que el porcentaje de individuos dedicados a este tipo de tareas en una población normal es relativamente bajo.

b) En los histogramas se aprecia un sensible desplazamiento del conjunto de valores obtenidos en casos de disparos, con respecto a los obtenidos con blancos. Se concluye, en consecuencia, que el método posee valor estadístico cierto.

c) No se aprecian diferencias significativas en los resultados obtenidos con el arma empuñada en las manos derecha o izquierda al disparar, como así tampoco efectuando disparos al aire libre o en ambientes cerrados. El método tiene, por lo tanto, igual eficacia en tiradores diestros o zurdos. Esta no varía mucho en distintas condiciones ambientales, siempre que las mismas sean aproximadamente normales.

d) Se comprobaron diferencias significativas entre muestras tomadas en la misma persona antes y después del disparo; el incremento observado permitiría la utilización del método como una forma de determinar la probabilidad de que una persona haya efectuado un disparo.

Desde el punto de vista de utilidad forense, el método propuesto tiene las siguientes características:

1) Con las limitaciones expuestas precedentemente, puede dar idea de la probabilidad de que el sujeto haya disparado un arma de fuego.

2) Es un método caro y requiere poder disponer de un reactor nuclear.

3) El tiempo requerido para la obtención de los resultados es largo si se persigue la determinación instrumental con el fin de conservar la muestra para un análisis posterior.

En determinados casos, si la urgencia lo justifica, podría realizarse la separación radioquímica, lo que permitiría reducir el tiempo, pero con la consiguiente pérdida de la muestra

De lo expuesto precedentemente, se debe señalar que esta técnica es aplicable únicamente en casos muy especiales, dado lo costoso del método y la dificultad de disponer de un reactor nuclear. Para el análisis rutinario sería conveniente desarrollar técnicas de análisis por absorción atómica, que ofrecen buenas perspectivas.

Finalmente, puede mencionarse que el valor legal de la prueba propuesta aumentaría considerablemente si las fábricas de municiones "marcaran" el fulminante con algún elemento menos difundido en el medio ambiente que el Ba o el Sb.-

5.0.0 BIBLIOGRAFIA

- (1) H. C. Harrison, R. Gilroy, J. Forensic Sci., 4 (1959) 184.
- (2) S. Bellanca, J. D. Buchanan, V. P. Guinn, J. C. Magliore, R. R. Ruch, General Atomic Report G. A. 3491, 1962.
- (3) S. Bellanca, J. D. Buchanan, V. P. Guinn, J. C. Migliore, R. R. Ruch, Atomic Report G. A. 3664, 1962.
- (4) M. D. Scott, R. F. Coleman, F. N. Cripps, AWRE 0-5/66, 1966.
- (5) A. Albu-Yaron, S. Amiel, J. Radioanal. Chem. 2 (1972), 123.

TABLA I

Nucleido	abundancia isotópica (%)	Sección eficaz (barns)	Período	Modo de decaimiento	Energías (keV) e intensidad (%)
^{131}Ba	0,101	2,52	14,6m	T. I.	108,2 (40)
^{131}Ba	0,101	11	12,0d	C. E.	124,2 (26,0); 133,7 (11,2); 216,1 (26,0)
$^{133\text{m}}\text{Ba}$	0,097	0,15	38,9h	T. I.	275,9 (17,5)
^{133}Ba	0,097	8,5	7,2a	C. E.	81,0 (32,8); 302,9 (18,5); 356,0 (63,0)
$^{125\text{m}}\text{Ba}$	2,42	0,158	28,7h	T. I.	268,1 (16,0)
$^{137\text{m}}\text{Ba}$	7,81	0,012	2,55m	T. I.	661,6 (86,0)
^{139}Ba	71,66	0,35	82,9m	β^-	165,8 (22,3)
$^{122\text{m}}\text{Sb}$	57,25	0,06	4,2m	T. I.	61,6 (53); 76,3 (34,5)
^{122}Sb	57,25	6	2,80d	β^-	564,1 (63); 692,8 (3,3)
$^{124\text{m}1}\text{Sb}$	42,75	0,03	93s	T. I. (80%); β^- (20%)	498,4 (19,7); 602,7 (20); 645,8 (20)
$^{124\text{m}2}\text{Sb}$	42,75	0,015	21m	T. I.	
^{124}Sb	42,75	3,3	60,4d	β^-	602,7 (97,9); 645,8 (7,3) 722,8 (11,2); 1691,1 (53,2)

TABLA II

CONTENIDO DE ANTIMONIO EN MANOS DE INDIVIDUOS QUE NO HAN
DISPARADO ARMAS DE FUEGO

OCUPACION	MANO DERECHA (μg)	MANO IZQUIERDA (μg)
Ordenanza	ild	ild
Enfermera	ild	ild
Ama de casa	ild	ild
Mecánico electricista (1)	ild	ild
Mecánico electricista (2)	ild	ild
Dactilógrafo (1)	ild	ild
Dactilógrafo (2)	ild	ild
Dactilógrafo (3)	ild	ild
Dactilógrafo (4)	ild	ild
Oficial Policial	ild	ild
Agente Policial (1)	ild	ild
Agente Policial (2)	ild	0, 075
Pintor	ild	ild
Químico (1)	ild	ild
Químico (2)	0, 33	0, 063
Químico (3)	ild	0, 091
Químico (4)	ild	0, 18
Maquinista	0, 31	0, 42
Mecánico automotor (1)	0, 49	0, 50
Mecánico automotor (2)	0, 70	0, 50
Linotipista	0, 65	1, 55
Tipógrafo (1)	8, 45	4, 75
Tipógrafo (2)	9, 80	3, 61

Nota: ild significa inferior al límite de detección.

Los números entre paréntesis indican el número de casos estudiados.

TABLA III

CONTENIDO DE ANTIMONIO EN MANOS DE INDIVIDUOS
QUE HAN DISPARADO ARMAS DE FUEGO

Tipo de arma	Ambiente cerrado Sb (μg)	Aire libre Sb (μg)
Calibre 22	(4) $\bar{X} = 1.46$; $\sigma = 0.47$	-----
Calibre 32 corto	(4) $\bar{X} = 1.91$; $\sigma = 0.48$	-----
Calibre 38 largo	(4) $\bar{X} = 1.25$; $\sigma = 0.43$	(16) $\bar{X} = 0.89$; $\sigma = 0.61$
Pistola 9 mm Mano derecha	(6) $\bar{X} = 0.72$; $\sigma = 0.25$	(16) $\bar{X} = 0.64$; $\sigma = 0.39$
Pistola 9 mm Mano izquierda	(6) $\bar{X} = 0.61$; $\sigma = 0.22$	(18) $\bar{X} = 0.76$; $\sigma = 0.49$
Pistola 9 mm Total	(12) $\bar{X} = 0.66$; $\sigma = 0.23$	(34) $\bar{X} = 0.70$; $\sigma = 0.44$

Nota: Los números entre paréntesis indican el número de casos estudiados.-

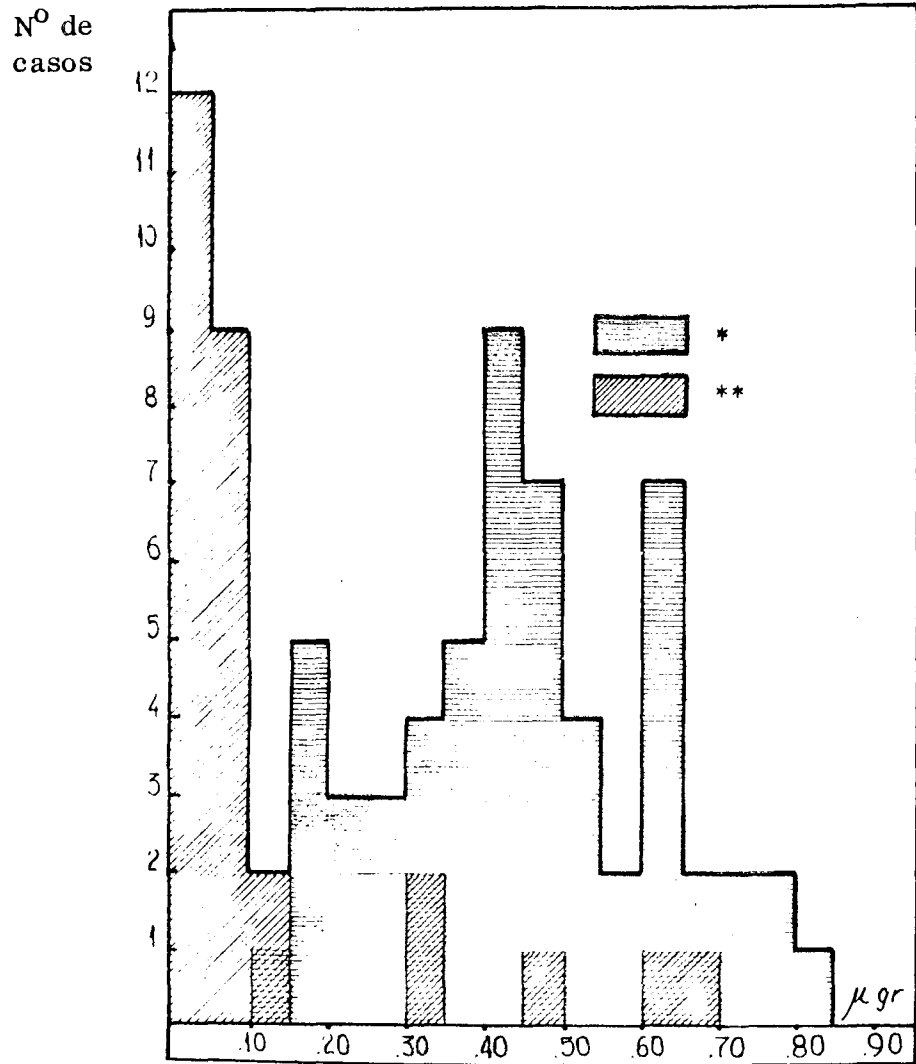


Fig. 1 Detección de Antimonio
* Disparos
** Blancos

Nº de
casos

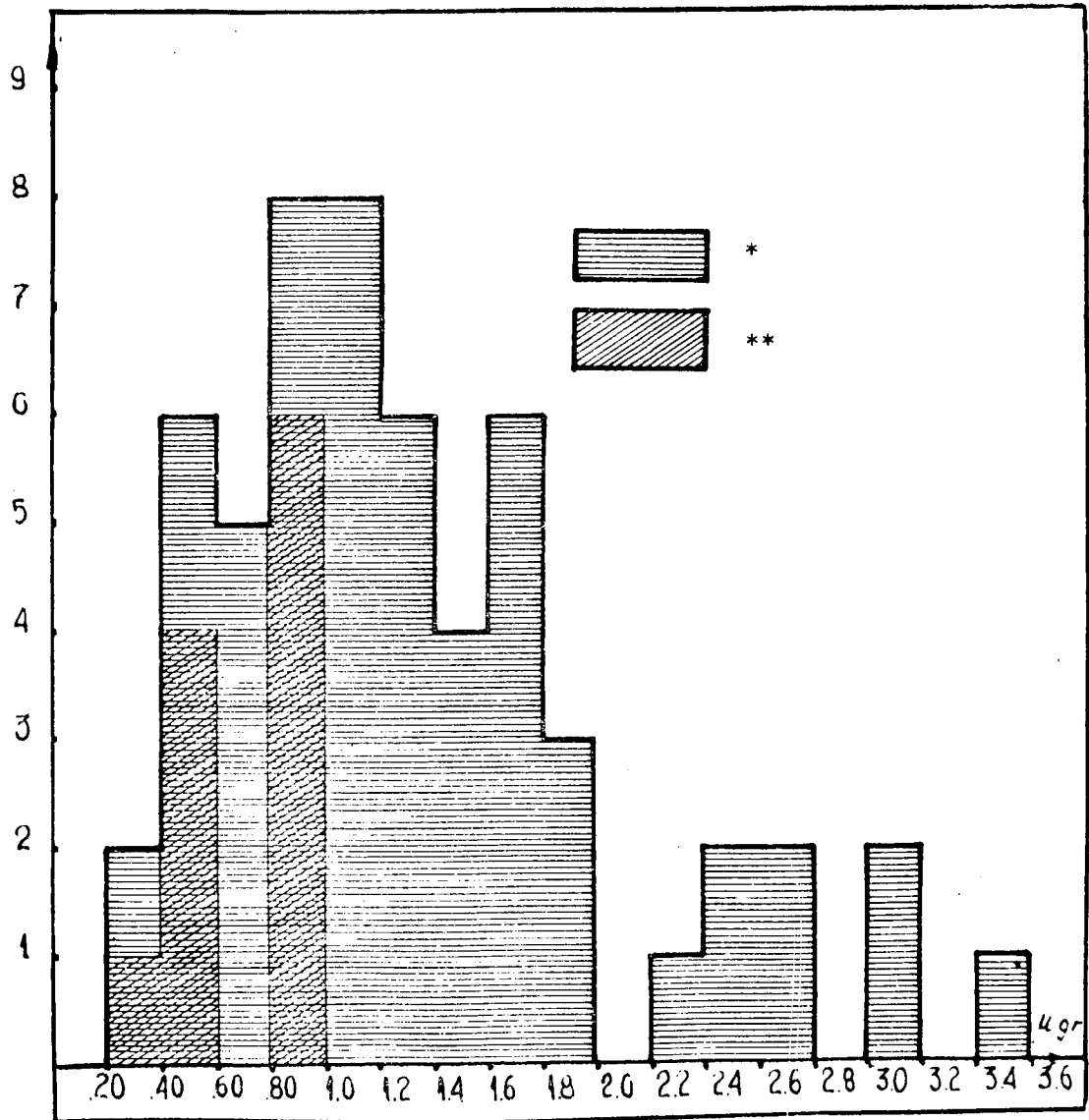


Fig. 2 Detección de Bario
* Disparos
** Blancos