

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

Collegio di Scienze

Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini"

Tesi di Laurea Triennale in Fisica

Analisi dei residui dello sparo mediante Ion Beam Analysis



Relatore Prof. Paolo Russo Candidata

Daniela Mercogliano Matr. N85000758

Anno Accademico 2018/2019

A mia sorella Claudia e mio fratello Felice.

Indice

Introduzione			3
1	I resid	6	
2	Analisi dei GSR con SEM-EDS		
	2.1	Struttura di un SEM	15
		2.1.1 Caratteristiche strutturali del SEM	18
		2.1.2 Interazione elettroni-campione	19
	2.2	SEM-EDX per l'analisi dei GSR	22
3 Ion Beam Analysis			28
	3.1	Partcle Induced X-ray Emission (µ-PIXE)	29
	3.2	Differenze tra SEM-EDS e µ-PIXE	31
4	Ion	Beam Center	34
	4.1	Binary Particle Project	38
Conclusioni			45
Ringraziamenti			47
Bibliografia			49

Introduzione

L'argomento di questa tesi riguarda le applicazioni della fisica in campo forense.

La fisica forense è una branca della fisica che si occupa dello sviluppo ed applicazione di tecniche, metodologie e modelli dei vari aspetti della fisica classica e moderna al campo dell'investigazione forense, a supporto dell'attività legale in ambito giudiziario.

Sin dal periodo degli studi liceali, ed ancor più durante gli studi universitari, sono sempre stata interessata alle tematiche legate a tale ambito, con particolare attenzione alla balistica. La balistica forense si divide in **interna** (ovvero lo studio dei meccanismi che si innescano al momento dello sparo all'interno dell'arma da fuoco); **esterna** (che concerne il moto del proiettile dal momento della fuoriuscita dalla canna fino al raggiungimento del target); e **terminale**. Quest'ultima, nella fattispecie, studia le conseguenze del colpo di arma da fuoco, come ad esempio la distribuzione delle polveri, lo studio delle particelle caratteristiche che si creano al momento dello sparo (*gunshot residues*, meglio noti con l'acronimo GSR) o lo studio della profondità di penetrazione del proiettile in vari materiali.

Il presente lavoro si incentra sul progetto di ricerca "Binary Particle", predisposto in occasione del presente lavoro di tesi da tre gruppi di ricerca in Italia e UK, che si prefigge di ricavare informazioni quantitative dall'analisi delle particelle peculiari che si formano al momento della scarica della cartuccia, focalizzandosi principalmente sulle particelle che presentano solo due elementi, da cui l'aggettivo "*Binary*". L'analisi qualitativa e quantitativa di tali particelle gioca un ruolo chiave nelle indagini forensi, in quanto permette, ad esempio, di evidenziare la presenza di un sospettato sulla scena del crimine oppure di accertare la provenienza dello sparo da una data arma. Risalire alla provenienza di tali particelle è dunque indispensabili ai fini dell'indagine.

L'elaborato di tesi si articola in quattro capitoli. Nel primo capitolo vengono brevemente descritti i meccanismi dello sparo che portano alla formazione dei GSR. Nel secondo capitolo viene descritta una prima metodologia d'indagine di tali particelle mediante l'uso di un microscopio a scansione elettronica (SEM) coadiuvato da una sonda EDX (SEM-EDX). Per una più profonda comprensione di tale tecnica è stato fondamentale l'aiuto della Dott.ssa Valentina Roviello, con la quale è stato possibile analizzare una soluzione di nanoparticelle d'oro con il SEM presente al Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II.

Il terzo capitolo si apre con la descrizione di una metodologia d'indagine mutuata dalla fisica nucleare, la PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*) che, essendo una tecnica molto più sensibile della SEM-EDS, consente di discriminare particelle provenienti da sorgente diverse di GSR, dando un contributo significativo allo studio di un *criminal case*. Vengono qui comparate le caratteristiche salienti delle due metodologie d'indagine e vengono esposte le motivazioni per cui, attualmente, si preferisce usare la PIXE come metodologia d'analisi complementare alla SEM e non sostitutiva.

Uno dei centri pionieristici in Europa nell'uso delle tecniche nucleari di analisi con fasci di ioni nell'ambito della balistica terminale è l'Ion Beam Center dell'Università di Surrey, Guildford, UK. Durante il lavoro di tesi ho avuto modo di effettuare un breve stage presso tale centro, allo scopo di apprendere la tecnica e proporre, in collaborazione con il prof. Francesco Saverio Romolo della Università di Roma La Sapienza, uno specifico tema d'indagine scientifico legato alla individuazione delle particelle binarie eventualmente presenti nei GSR. Allo scopo, ho chiesto ed ottenuto una borsa di studio dal progetto europeo ENEN+ (<u>https://plus.enen.eu/competition/</u>) per la frequenza allo stage a Surrey nel mese di Febbraio 2019. Un contributo finanziario per la permanenza nelle strutture a Surrey nell'ambito di questo progetto di ricerca, mi è stato dall'iniziativa RADIATE PROJECT concesso europea (https://www.ionbeamcenters.eu/radiate/). Questa attività è brevemente descritta nel quarto e ultimo capitolo.

5

Capitolo 1 I residui dello sparo (GSR)

I *residui dello sparo* (*GunShot Residues*) sono particelle formatesi in seguito alla scarica di un'arma da fuoco, dovuta all'esplosione della cartuccia. Si tratta di particelle di forma sferica, dal diametro di pochi μ m, che hanno una composizione elementale standard.

I GSR sono il frutto sia delle polveri formatesi al momento dell'esplosione della cartuccia, ma anche dei frammenti dell'arma stessa. Tali polveri al momento dello sparo fuoriescono da ogni apertura dell'arma da fuoco, principalmente dall'apertura della canna (volata) e dall'otturatore, il che spiega la presenza di questi ultimi in quantità rilevanti sulle mani del tiratore. La maggior parte dei GSR, tuttavia, in seguito alla detonazione, si deposita sulla superficie del target, con una concentrazione di particelle per pixel che diminuisce secondo una legge esponenziale in funzione della distanza di tiro. Analizzando, dunque, le polveri prelevate dalle mani e dagli abiti di un sospettato e comparandole con il campione rivenuto sul target è possibile raccogliere informazioni che possono rivelarsi decisive per l'indagine. L'analisi e la caratterizzazione di tali residui diventano quindi cruciali in ambito forense. *L'American Standard and Testing Materials* [14]

ha stilato un protocollo per l'analisi dei GSR tramite il microscopio elettronico a scansione SEM, che insieme alla sonda EDS (o EDX, energy dispersive X-Ray spettroscopy), permette di conoscere la composizione elementale di tali particelle [6]. In particolar modo, vengono definite GSR le particelle micrometriche che contengono particolari combinazioni dei seguenti elementi: piombo **Pb**, antimonio **Sb**, bario **Ba** principalmente, ma anche calcio **Ca**, silicio **Si**, zolfo **S**, stagno **Sn**.

Nel lavoro di Wolten et al. del 1979 [19] viene proposta una prima classificazione di tali particelle: definiamo **uniche** o **caratteristiche** le particelle riconducibili esclusivamente alla scarica di un'arma da fuoco; mentre definiamo **consistenti** le particelle che potrebbero essere ricondotte allo scoppio di un'arma da fuoco, ma possono avere anche sorgenti differenti: come ad esempio gli scarichi industriali e delle automobili.

Le particelle **uniche**, in base al lavoro di Wolten, sono caratterizzate dalla seguente composizione elementale:

- Pb, Sb, Ba;
- Ba, Ca, Si con tracce di S;
- Ba, Ca, Si con tracce di Pb se Zn e Cu sono assenti,
- Sb e Ba.

Tale distinzione si basa su fatto sperimentale che tali particelle provengono esclusivamente dalla scarica di un'arma da fuoco, mentre risultano essere assenti nei residui raccolti in corrispondenza di attività industriali e non che prevedono l'uso di composti contenenti Pb, Ba e Sb. Ai composti sopra menzionati si aggiunge una nuova combinazione di elementi proposta da Zeichner e Levin [18] che identificano come caratteristiche le particelle contenenti:

• Pb, Ba, Ca, Si e Sn

e che risultano essere prodotte da due particolari tipi di cartuccia (9mm e 7.65mm Sellier Bellot).

Sono invece **consistenti** le particelle binarie contenenti:

- Pb e Ba;
- Pb e Sb.

La natura e la provenienza degli elementi che le costituiscono può essere compresa analizzando i meccanismi che si innescano al momento dello sparo.

La cartuccia è il complesso di carica, bossolo, capsula e proiettile, costituente il colpo completo per le armi da fuoco portatili, per le mitragliere e per le artiglierie di piccolo e medio calibro a tiro rapido [13]. La cartuccia consiste in un involucro (*cartridge case*), un primer a percussione, un propellente e il proiettile (Fig. 1). Il calibro della cartuccia si riferisce al diametro del foro dell'arma usata.



Figura 1 : Schema di una cartuccia

Il bossolo, spesso lasciato sulla scena del crimine, è particolarmente importante poichè da una analisi dei segni impressi su di esso si può risalire all'arma usata. Generalmente i bossoli sono di ottone e talvolta possono presentare una copertura di nichel o nichel e cobalto che può aiutare nell'identificazione, in quanto tali materiali possono essere incorporati nei GSR. I GSR possono anche essere raccolti dal bossolo e dalla base della cartuccia. Nell'aiutare l'identificazione, concorrono anche il marchio di fabbrica impresso sull'involucro della cartuccia.

Il proiettile è spesso usato per identificare il tipo di arma da fuoco, osservando, in particolare, le rigature presenti su di esso formatesi al momento dell'espulsione è possibile trovare una corrispondenza con l'arma utilizzata. Tali solchi sono, infatti, il risultato di rigature ("vuoti" e "pieni") presenti all'interno della canna che hanno il compito di raddrizzare la direzione del proiettile. La dimensione del proiettile, la sua forma e quella delle rigature sono tutti elementi che contribuiscono all'identificazione dell'arma. Il proiettile in genere è formato da piombo **Pb** puro, o da piombo e antimonio **Sb**, ricoperto con rame **Cu** o Ottone (lega di **Cu** e **Zn**).

Il propellente è un composto chimico che riempie la maggior parte del volume della cartuccia. Attualmente tali propellenti sono conosciuti come "smokeless powder" e appartengono a due categorie:

- una prima tipologia contenente prevalentemente nitrocellulosa come esplosivo
- un secondo tipo contenente sia nitrocellulosa che nitroglicerina.

La composizione del primer varia ampiamente. La maggior parte delle volte contiene esplosivi come lo stifnato di piombo.

Quando il cane aziona il percussore, quest'ultimo urta la capsula d'innesco, contenente la composizione innescante. Dall'urto che ne segue si genera una fiamma che brucia i gas presenti all'interno della cartuccia. La temperatura e la pressione passano dai valori standard a 1500-2000 °C e 10^4 kPa in 0.1 ms. L'esplosione del primer accende la carica costituente il propellente causando la sua deflagrazione e l'aumento di pressione e temperatura fino a valori di 3×10^5 kPa e 3600 °C rispettivamente. L'onda di pressione che si crea spinge il proiettile fuori dalla cartuccia e gli conferisce l'energia cinetica necessaria a rompere la saldatura che lo lega. La direzione del proiettile è regolata da una serie di rigature ("pieni" e "vuoti") presenti all'interno della canna stessa. [17] A partire dagli anni 50, il fulminato di mercurio è stato sostituito da un primer non corrosivo e privo di mercurio *No Corrosive No Mercury primer* (NCNM). La presenza dello stifnato di piombo, del nitrato di bario e del solfuro di antimonio spiega il successo dell'analisi dei GSR mediante il microscopio elettronico a scansione.



Figura 2 : Dinamica dello sparo.

Attualmente si sta optando per primer che abbattano i residui di piombo e altri metalli nell'ambiente, adottando materiali più ecofriendly, come ad esempio nelle cartucce CCI Blazer Lead Free e Winchester Winclean. Sebbene siano state provate diverse tecniche per l'analisi dei GSR, tra cui la Neutron Activation Analysis¹ (NAA) e la Spettroscopia di assorbimento atomico², la più diffusa risulta essere la Microscopia elettronica a scansione (SEM) associata ad uno Spettrometro a dispersione di energia (EDS). Quest'ultima tecnica, la cui prima applicazione in ambito forense risale agli anni '70, risulta essere largamente accettata per le sue caratteristiche:

-è una tecnica d'indagine non distruttiva;

-risulta essere ampiamente disponibile e accessibile;

-grazie ai moderni software, consente di avere i risultati in tempi brevi (poche ore per cm²).

Tuttavia, la SEM-EDS non è in grado di rilevare informazioni utili su particelle molto piccole, che possono rivelarsi decisive per l'indagine in quanto difficili da eliminare. Per ovviare a questa difficoltà è possibile ricorrere ad una nuova tecnica: la IBA, Ion Beam Analysis. Questa tecnica di analisi, molto sensibile, si basa sul bombardamento del campione con un fascio focalizzato di protoni. In seguito all'interazione protone-materia, si ha l'emissione di raggi X caratteristici che permettono di risalire alla

¹ L'analisi per attivazione neutronica (NAA) è una tecnica analitica basata su processi nucleari, scoperta nel 1936 da George C. de Hevesy e da H. Levi. Esponendo i campioni a una sorgente di neutroni termici, e suscitando così una radioattività indotta, si ottenevano informazioni qualitative e quantitative sugli elementi presenti, tramite la misurazione della radioattività stessa.

² Questa tecnica è la più utilizzata nella chimica analitica per la determinazione qualitativa e quantitativa di specie inorganiche. Si basa sull'esame dell'assorbimento di una radiazione elettromagnetica dopo che questa passa in un mezzo in cui il campione sia presente come atomi o ioni monoatomici.

caratterizzazione elementale del campione. Analogamente alla tecnica SEM, è possibile rilevare tutti gli elementi dal carbonio all'uranio.

La tecnica PIXE possiede alta sensibilità di rivelazione: per i campioni sottili, il limite di rivelabilità (Minimum Detection Limit, MDL) può arrivare a frazioni di nanogrammo su centimetro quadrato (ng/cm²); per i campioni spessi, il limite può arrivare ai ppm o ai ppb, a seconda della natura del campione. Questa tecnica non danneggia e non distrugge il campione in analisi, che può quindi essere riutilizzato per ulteriori indagini con altre tecniche (cromatografia ionica³, SEM, microscopia elettronica a trasmissione TEM, spettroscopia Raman, ecc.). Le due tecniche, quindi, SEM-EDS e µ-PIXE, possono essere usate in maniera del tutto complementare. Nel seguito entrambe le tecniche verranno analizzate nel dettaglio. In ambo i casi, la tecnica non si presta alla determinazione certa dello sparatore, quanto piuttosto è utile a identificare se un soggetto (o un oggetto) sia stato investito dalla nube di particelle residue dello sparo e quindi si trovasse ragionevolmente vicino allo sparatore o al punto di fuoco. Inoltre, nell'interpretazione dei risultati va sempre considerata la possibilità di contaminazione accidentale (transfer secondario) dovuta al contatto con superfici diverse dall'arma stessa su cui si siano depositati GSR in seguito all'esplosione di cartucce. [3,7]

³ La cromatografia a scambio ionico, o semplicemente cromatografia ionica, è il tipo di cromatografia che si basa sul principio di attrazione tra gli ioni di carica opposta.

Capitolo 2

Analisi dei GSR con SEM-EDS

In seguito all'esplosione del primer e del propellente, gli elementi metallici presenti nelle munizioni possono, a causa degli alti valori di pressione e temperatura, vaporizzare per poi successivamente condensare dando vita a particelle la cui composizione elementale è legata al tipo di munizione esplosa e all'arma da fuoco utilizzata. Lo studio di tali particelle è stato, nel corso degli anni, oggetto di molte metodologie d'indagine come la Neutron Activation Analysis e il "color test"⁴, fino ad arrivare all'uso del microscopio elettronico a scansione. Mentre la NAA e il color test consentono solo di rivelare se alcuni elementi sono presenti sulla superficie del campione (nella fattispecie piombo, antimonio e bario), fornendo quindi un'informazione parziale e fallace, in quanto tali elementi presenti in superficie possono essere il frutto di contaminazioni esterne, la Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) supera tali limiti, permettendo di esaminare la forma di una singola particella (dell'ordine del micron di diametro) e ricavandone lo spettro della radiazione X emessa in seguito all'interazione con il fascio di elettroni energetici, rivelata dalla sonda *sonda EDX*.

⁴ Il color test usa il DPA in un concentrato di acido solforico che restituisce un colore blu quando si è in presenza di agenti ossidanti (ad esempio i residui prodotti dalle "smokeless powder").

2.1 Struttura di un SEM

Il *Microscopio elettronico a Scansione* (SEM) è uno strumento che permette di effettuare un'indagine non distruttiva della superficie di un campione in scala micrometrica. Il suo funzionamento, molto simile ai più comuni microscopi ottici, si basa sull'interazione di un fascio di elettroni focalizzato con il campione da analizzare.

Il SEM sfrutta un fascio di elettroni opportunamente accelerati e focalizzati attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche. Gli elettroni vengono emessi da un filamento di tungsteno W o di esaboruro di lantanio LaB₆, *Electron Gun*, che, riscaldato, genera elettroni mediante Effetto termoionico. In questo processo, ad una temperatura sufficientemente alta, una certa quantità di elettroni acquista sufficiente energia da vincere l'energia di estrazione E_w. Il catodo è generalmente un filamento di tungsteno, di diametro di circa 200 µm. Gli elettroni generati sono accelerati dal catodo verso l'anodo da una differenza di potenziale che va dai 1.000-50.000 V. Intorno al filamento vi è un cilindro di platino forato, Wehnelt *cap*, che ha il compito di incanalare il fascio di elettroni, che acquista un diametro iniziale d₀. Variando la distanza del Wehnelt cap dal filamento, è possibile modulare il valore di d₀. Tipici valori di d₀ sono $25-100 \mu m$. Un condensatore e un sistema di lenti elettromagnetiche sono usati per rimodulare il diametro d_0 iniziale ad un valore di 0.5–1 µm.



Fig.3 Schema di un Microscopio a Scansione Elettronica. Immagine da archeologiamedievale.unisi.it

Tali lenti sono costituite da un traferro toroidale avvolto da spire che creano un campo magnetico in grado di interagire e deflettere gli elettroni del fascio. Tra le lenti sono interposte delle aperture, che filtrano gli elettroni riducendo le dimensioni del fascio. L'ultima lente funge da obbiettivo ed è caratterizzata da un sistema di bobine che permette la deflessione dell'asse del fascio, realizzando la scansione.

L'interno della camera del SEM è tenuto ad alto vuoto (tra 10⁻² e 10⁻⁶ Pa), grazie ad una pompa, che assicura che gli elettroni del fascio non interagiscano con gli ioni presenti normalmente nell'atmosfera [4]. Quando il fascio incide sul campione, si generano diversi segnali quali raggi X, BSE, elettroni secondari ed elettroni Auger, ciascuno dei quali viene "raccolto" da uno specifico detector. Risulta importante ai fini dell'analisi, che l'oggetto dell'analisi sia conduttivo. Se il materiale in esame non è conduttivo, la superficie cattura gli elettroni provocando il cosiddetto *charging*, ovvero accumuli locali di carica, che si manifestano nell'immagine finale con la comparsa di zone chiare, indice appunto della presenza di elettroni in eccesso.

Per rimuovere questo effetto, la soluzione più semplice è ridurre il livello di vuoto nella camera del SEM. In questo modo si introducono nella camera molecole cariche positivamente che interagiscono con gli elettroni e li neutralizzano, eliminando così l'accumulo di carica creatosi. Sebbene questo approccio risulti essere efficace, le molecole di aria che vengono introdotte in camera interagiscono col fascio di elettroni primario e riducono la qualità dell'immagine. Per questo si preferisce mantenere il vuoto spinto nella camera del SEM e procedere al processo di metallizzazione.

La metallizzazione avviene ricoprendo il campione con un sottile film di materiale conduttivo. Grazie alla loro elevata conduttività i materiali utilizzati per il coating incrementano il rapporto segnale rumore (SNR) durante l'imaging e dunque producono immagini di qualità superiore (Fig. 4). Il materiale storicamente più utilizzato è l'oro, per la sua elevata conduttività e la dimensione relativamente piccola dei grani, che consente di ottenere immagini ad alta risoluzione. Nel caso in cui si voglia procedere con l'analisi EDX, si ricorre tipicamente al carbonio, in quanto il suo picco di raggi-X non entra in conflitto con il picco di nessun altro elemento nello spettro finale [4,7,8].

17



Fig. 4. Analisi al SEM di una soluzione di nanoparticelle d'oro presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II. A sinistra campione con carbon coating. A destra campione non metallizzato.

2.1.1 Caratteristiche strutturali del SEM

Le caratteristiche peculiari di questo strumento di osservazione, che ne hanno determinato il successo e la diffusione a partire dagli anni '60, sono la semplicità di osservazione di superfici irregolari con ingrandimenti compresi fra 80X e 130.000X e con grande profondità di campo, fornendo un'immagine tridimensionale estremamente realistica dell'oggetto osservato (Fig. 5); la possibilità di scegliere il meccanismo di formazione dell'immagine, ed infine la possibilità di determinare la composizione chimica del campione. La messa a fuoco delle lenti avviene modificando la tensione di eccitazione delle bobine (EHT) e la distanza di lavoro WD (Working Distance). Dopo la focalizzazione, un SEM convenzionale con sorgente termoionica può arrivare ad avere un fascio del diametro di 5–10 nm, mentre un SEM con sorgente puntuale anche a 1–2 nm. La risoluzione è intrinsecamente legata al diametro del fascio: fasci molto piccoli portano a risoluzioni elevate.



Figura 5. A destra globuli rossi al microscopio ottico. A sinistra globuli rossi al microscopio elettronico a scansione.

2.1.2 Interazione elettroni-campione

Quando il fascio di elettroni incide sul campione da analizzare, questi possono urtare contro gli elettroni o i nuclei degli atomi che lo compongono. Essendo i nuclei molto più massivi dei singoli elettroni, l'urto che ne scaturisce è elastico: il nucleo rimane fermo nella sua posizione iniziale mentre l'elettrone cambierà la sua traiettoria (*Back Scattered Electron*).

Se l'elettrone interagisce con un elettrone dell'atomo, l'urto anelastico che ne segue ha i seguenti risultati:

-*Back Scattered Electrons*. l'elettrone incidente, in seguito all'urto, cambia la sua direzione (BSE);

-Secondary Electrons. L'elettrone bersaglio può, nel caso in cui acquisti un'energia sufficiente da vincere l'energia di legame, sfuggire all'atomo, lasciando un vuoto elettronico nella shell. Tali elettroni vengono definiti elettroni secondari (SE) per distinguerli dagli elettroni primari del fascio. Un elettrone primario può espellere, come elettrone secondario, un elettrone dall'orbita K, M, L, mentre perderà energia $E_K E_M E_L$ corrispondente all'orbita elettronica dell'elettrone con il quale avrà interagito. Maggiore è il numero atomico dell'elemento che costituisce il campione, maggiore sarà la probabilità di urto e quindi maggiore sarà il numero di elettroni retrodiffusi ottenuti.

- *Raggi X caratteristici*. Il vuoto elettronico che viene a crearsi nell'atomo colpito, può essere riempito da un altro elettrone proveniente da un livello energetico superiore. Per riempirla, l'elettrone emetterà raggi X di energia E = hv pari al gap tra i due livelli energetici. Tali raggi, caratteristici di ogni elemento, vengono rivelati dalla sonda EDS e vengono sfruttati per conoscere la composizione elementale del campione.

-Elettroni Auger. Tuttavia, può capitare che tali raggi vengano assorbiti da un elettrone limitrofo legato. L'energia cinetica dell'elettrone aumenta, determinando l'espulsione dell'elettrone dall'atomo. Gli elettroni così prodotti prendono il nome di elettroni Auger e provengono dalle parti superficiali del campione.

- *Bremsstrahlung radiation*. Inoltre, a causa del cambio di traiettoria, viene prodotta radiazione di frenata sottoforma di raggi X. Questi ultimi vengono rivelati dalla sonda EDX in aggiunta ai raggi X caratteristici.

Ricapitolando, dunque, dal volume di interazione otteniamo i seguenti segnali:

-elettroni primari del fascio, con energia di decine di keV;

20

- elettroni secondari di energie comprese fra 0 e 50 eV, provengono dagli strati superficiali del campione massivo (5-50 nm). Interessano un volume di interazione ridotto;

- elettroni retrodiffusi con energia comparabile agli elettroni primari (20-30 keV)

e possono emergere dagli strati più profondi del campione;

-elettroni Auger provenienti dagli strati superficiali;

-raggi X, provenienti dagli strati più profondi e per tale motivo hanno una risoluzione spaziale inferiore.



Fig. 6 Interazione elettroni-materia

Gli elettroni retrodiffusi e gli elettroni secondari vengono rivelati per l'imaging, ottenendo immagini in scala di grigi e ad alta risoluzione.



Fig. 7 Volume di interazione elettrone-materia, con la tipica forma a pera.

Le zone più luminose corrispondono a zone in cui vi è una maggiore quantità di elettroni, e quindi rivelano la presenza di elementi con Z atomico grande. La sonda EDX, inserita nel SEM permette di effettuare un'analisi qualitativa e quantitativa del campione da analizzare.

2.2 SEM-EDX per l'analisi dei GSR

Nel 1984 Wallace e McQuillan suggerirono di considerare per la caratterizzazione di GSR solo due tipi di particelle provenienti dall'esplosione del primer:

-particelle contenenti Piombo, Bario e Antimonio;

-particelle contenenti Bario e Antimonio

Tali particelle possono contenere altri elementi oltre i già citati, ma i picchi di questi ultimi devono obbedire a delle leggi specifiche. In particolar modo tali leggi sono regolate dal protocollo stilato dall'ASTM, *American Standard for Testing and Materials* [14]. In particolar modo sono considerati, secondo tale protocollo, **caratteristici** i composti contenenti i seguenti elementi: -Pb, Sb, Ba;

-Pb, Ca, Si con tracce di S;

-Ba, Ca, Si con tracce di S se Cu e Zn sono assenti;

-Sb e Ba.

mentre sono considerati consistenti le particelle contenenti

-Pb e Sb;

-Pb e Ba;

-Pb;

-Ba se S è assente;

-Sb (raro)

La composizione elementale delle particelle di GSR dipende dal tipo di arma utilizzata, tuttavia il metodo di formazione di tali particelle risulta essere il medesimo. Esse si formano dal rapido raffreddamento del piombo, bario e antimonio in seguito alla combustione ad alta temperatura. Esistono tre tipi di particelle:

-sferoidali con diametro che va da 1 m a 10 m;

-particelle irregolari formatesi in seguito alla fusione di particelle piccole e grandi formanti sferoidi nodulari;

-particelle formate da uno strato di Pb circondato da uno di Ba e Sb;

23



Fig. 8. A sinistra, Immagine di una particella di GSR ottenuta con elettroni secondari. A destra, analisi spettroscopica della stessa ottenuta con la sonda EDS.

L'analisi di tali particelle viene impiegata per due scopi:

1) risalire alla provenienza del proiettile, in tal caso si compara il campione prelevato dal bersaglio con campioni prelevati dalla presunta arma da fuoco utilizzata. Nel processo di comparazione, tuttavia, bisogna tenere conto del cosiddetto "*memory effect*", ovvero la presenza di residui formatisi nel passato dallo scoppio di cartucce differenti che vanno a miscelarsi con i nuovi, alterando la composizione del campione.

2) determinare se un sospettato è autore dello sparo o estraneo ai fatti, in questa circostanza si tamponano le mani del sospettato e si compara il campione raccolto con un campione noto (es. i vestiti della vittima o i residui presenti nell'arma). La metodologia per raccoglierli è la seguente. Un tampone viene premuto sulle mani del sospettato, in particolar modo sul palmo e sul dorso in corrispondenza del pollice e indice.



Fig. 9. A sinistra, Immagine di una particella di GSR ottenuta con BSE. A destra immagine di una particella di GSR ottenuta con elettroni secondari. Immagini da [9]

Sono necessari circa 100–200 tamponamenti per essere sicuri di aver catturato il maggior numero di particelle. Il materiale così raccolto viene adagiato su uno *stub* di alluminio, sui cui è stato preliminarmente disposto un film biadesivo di grafite che raccoglie il materiale da analizzare. L'eventuale presenza di componenti volatili nel campione potrebbe inficiare la misura, ragion per cui in tali casi il campione viene prima opportunamente essiccato. Per minimizzare gli effetti di accumuli locali di carica, il campione viene metalizzato (*sputtering*), ponendo su di esso un sottile strato di oro Au, Palladio Pd o Carbonio C. Lo stub così preparato viene avvitato nello stage del SEM ed è pronto per la misura. Il campione viene osservato al SEM con ingrandimenti tra 50X e 1,000,000X e si procede con l'imaging.

Nella preparazione del SEM è importante accertarsi che lo stub si trovi alla distanza di lavoro (WD) pari a 5 mm. Se infatti la distanza è minore della WD si

causa il breakdown dello strumento, mentre se la distanza è molto maggiore si ha perdita in risoluzione.

Mediante l'uso di opportuni software, è possibile effettuare un'analisi puntuale del campione e ottenere il suo spettro [7,8]. Ogni spot dell'analisi puntuale diventa un pixel della mappa composizionale. Per ogni punto, il detector conteggerà il numero di fotoni che arrivano inerenti alla sola finestra energetica di interesse, che generalmente è relativa ad un picco più intenso caratteristico del materiale di cui vogliamo individuare la distribuzione. In tale modalità, il detector EDS si comporta come gli altri detector per l'acquisizione degli elettroni BSE e SE: il display traduce in toni di grigio il numero di conteggi che giungono al detector all'interno del canale selezionato.



Fig 10. Spettro di una particella caratteristica: notiamo la predominanza dei picchi di Pb-Ba-Sb. [20]

Nel procedere con l'analisi qualitativa bisogna, innanzitutto, considerare i picchi significativi: un elemento è considerato "in tracce" se l'altezza del suo picco è almeno un decimo dell'altezza del picco più alto dello spettro; un elemento è considerato "abbondante" se l'altezza del suo picco è almeno pari a un terzo l'altezza del picco più alto dello spettro [6]. Per soddisfare questo punto bisogna ottenere un numero adeguato di conteggi. Di norma, il rateo di conteggio in input dovrebbe essere mantenuto sotto i 2500 counts/s, o avere un tempo morto sotto il 30%. Lo spettrometro deve essere calibrato frequentemente, in modo che le posizioni dei picchi si trovino entro i 10 eV dai valori tabulati. Bisogna scegliere accuratamente l'energia del fascio ionico. Generalmente l'energia del fascio è intorno ai 20 keV, tuttavia in tali circostanze eventuali elementi leggeri nel campione possono essere non rivelati. Conviene, dunque, ripetere la misura con un fascio di energia tra i 5–10 keV per poterne permettere la rivelazione.

Capitolo 3

Ion Beam Analysis

L'analisi dei GSR mediante SEM-EDX, sebbene sia la tecnica più proficua oggigiorno, risulta avere dei limiti intrinseci, dovuti all'impossibilità di rivelare elementi leggeri (come ad esempio il boro B e il sodio Na) che costituiscono i componenti principali delle nuove cartucce HMF. La rivelazione di tali elementi diventa indispensabile dunque ai fini dell'indagine. Per ovviare a questo problema, si ricorre all'Ion Beam Analysis.

La *Ion Beam Analysis* (IBA) è l'insieme di tecniche d'indagine nucleare non distruttive che sfruttano acceleratori di particelle per ottenere l'analisi morfologica e compositiva di un campione. Esse consistono nell'inviare un fascio di nuclei atomici sul campione che si vuole studiare, nell'analizzare la radiazione che gli atomi che lo compongono emettono come reazione all'irraggiamento e, infine, nell'utilizzare le informazioni così ottenute per identificarli.

Tra le varie tecniche IBA, particolare importanza assume la tecnica PIXE: *Particle Induced X Ray Emission*. Nel nostro caso le particelle costituenti il fascio sono nuclei di idrogeno (protoni). Essendo i protoni molto più massivi degli elettroni, il background interazione particella-materia comprende fenomeni diversi.

3.1 Particle Induced X-ray Emission (µ-PIXE)

L'acronimo inglese PIXE, *Particle Induced X-Ray Emission*, indica una tecnica di analisi nucleare in cui particelle cariche interagiscono con il campione da analizzare. Sebbene tale tecnica inglobi qualunque tecnica basata sull'urto tra particelle cariche e atomi, nel presente lavoro di tesi si considereranno come particelle proiettile esclusivamente ioni H⁺.

Analogamente alle altre tecniche spettroscopiche, la PIXE si basa sull'interazione particella-materia. Quando i protoni interagiscono con gli elettroni degli atomi del campione, questi ultimi si ionizzano: gli elettroni acquistano così tanta energia da separarsi dall'atomo, dove lasciano un vuoto elettronico (o vacanza). La vacanza che si viene a creare nelle shell K, L, M può essere riempita da un elettrone dei livelli energetici più interni a maggiore energia. Nel fare ciò, l'elettrone emette raggi X di energia pari al gap energetico tra i due livelli. Tali raggi risultano essere caratteristici dell'elemento e vengono quindi usati per risalire alla natura dell'elemento che li emette. I fotoni così emessi vengono rivelati dal detector PIXE e usati per creare uno spettro.

Alla base di tale tecnica vi è l'uso di un acceleratore di particelle, in genere un acceleratore di Van der Graaff. La camera è tenuta ad alto vuoto per evitare che i protoni del fascio interagiscano con le molecole presenti nell'atmosfera. Un fascio di protoni di energia di pochi MeV (in genere da 1 a 7 MeV), viene accelerato e collimato fino ad ottenere un diametro dell'ordine di qualche micron e, infine, focalizzato sul campione.



Fig. 11 A sinistra: in seguito all'urto protone-elettrone, si viene a creare un elettrone libero ed una vacanza. La vacanza può essere riempita da un elettrone proveniente da una shell energetica superiore emettendo raggi X. A destra: Il numero di raggi X caratteristici di ogni elemento presente nel campione viene rappresentato in un grafico in funzione dell'energia e costituiscono uno spettro simile a quello riportato in figura.

Per rivelare i raggi X emessi viene usato un rivelatore Silicio-Litio. A tale schema si aggiunge una catena elettronica formata da un amplificatore del segnale proveniente dal rivelatore, un convertitore analogico-digitale e un analizzatore multicanale collegato a un elaboratore per il salvataggio dei dati. Un software specializzato per l'analisi di spettri PIXE permette la lettura finale dei dati raccolti.



Fig. 12 Schema della strumentazione

3.2 Differenze tra SEM-EDS e µ-PIXE

Le differenze cruciali tra le due tecniche SEM-EDS e PIXE sono state ampiamente descritte nell'articolo Trace Element Profiling of Gunshot Residues by PIXE and SEM-EDS: A feasibility Study [11]. Analizzando i residui dello sparo provenienti dallo scoppio di diverse cartucce, è stato possibile comparare i risultati ottenuti attraverso le due tecniche. Ciò che si può evidenziare è che con l'analisi al microscopio elettronico a scansione non è possibile rivelare elementi in tracce a causa del fenomeno bremsstrahlung. La tecnica PIXE permette di rivelare anche gli elementi presenti in tracce e consente di ottenere lo spettro di una singola particella di GSR. Tuttavia, la PIXE non è in grado di concludere se due GSR provengono dalla stessa sorgente, circostanza che invece può essere chiarita con l'uso di un SEM-EDX. Inoltre, ricordiamo che il successo ottenuto con la SEM-EDS è dovuto alla presenza all'interno del primer di composti quali lo stifnato di piombo, nitrato di bario e solfuro di antimonio. Tuttavia, con l'avvento di nuovi primer privi di metalli pesanti HMF (Heavy metal Free primer), emergono problemi analitici che possono essere superati solo introducendo l'IBA.

Per la PIXE, il fascio di protoni, essendo questi ultimi più massivi degli elettroni, non viene così facilmente deflesso e il volume d'interazione risultante assume una forma cilindrica il cui diametro è dato dal diametro del fascio incidente. Per la sua regolarità, le probabilità di eccitazione e assorbimento sono più semplici da calcolare con la PIXE piuttosto che con la SEM-EDS. [1,2,5]

31



Fig 13. Immagini di un GSR ottenuta con SEM-EDS, spettro ottenuto con PIXE

Sebbene la SEM-EDS sia la metodologia attualmente più richiesta nelle indagini per l'analisi dei GSR, l'eliminazione del Pb dalle cartucce e degli altri metalli pesanti rende indispensabile la ricerca di una nuova tecnica d'indagine. L'IBA, ed in particolar modo la μ -PIXE sembra essere la candidata ideale a compensare le lacune analitiche che la SEM-EDS sembra avere.

Le due tecniche vengono quindi impiegate in maniera del tutto complementare:

- con un SEM equipaggiato della sonda EDX si effettua una prima analisi dei residui alla ricerca di particelle che siano compatibili o consistenti con i

GSR;

-essendo la tecnica non distruttiva, il campione, precedentemente analizzato, viene sottoposto ad una seconda indagine mediante il micro-fascio per avere un'analisi compositiva più accurata, che metta in evidenza la presenza di elementi leggeri come boro B e sodio Na e che permetta l'analisi individuale di una singola particella micrometrica. Quest'ultima caratteristica, ovvero la capacità di ottenere un'analisi quantitativa per particelle singole dà l'opportunità di cominciare un nuovo capitolo nella ricerca dei GSR. Per queste sue caratteristiche ci si aspetta che l'IBA prenderà un posto rilevante nello studio dei futuri *criminal case*.

Capitolo 4

Stage presso Ion Beam Center, Surrey, UK

L'Ion Beam Center è un centro di ricerca situato nel complesso universitario di Guildford, nella contea di Surrey, Università di Surrey, UK. Supportato dal consiglio di ricerca delle scienze fisiche e ingegneristiche (EPSRC) e dall'Advanced Institute of Technology, ospita al suo interno tra acceleratori di particelle, tra cui un acceleratore di Van der Graaff e un impiantatore ionico e cinque linee di fascio:

- micro-fascio $(1x1 \ \mu m^2)$, usato in tale progetto
- nano-fascio (30x30 nm²)
- fascio largo (100x100 μm²)
- fascio esterno (50x50 μm²)
- fascio verticale per lo studio di materiali biologici (500x500 nm²).

L'attività di ricerca viene svolta principalmente all'interno del centro e comprende diversi ambiti: forense, conservazione dei beni culturali e biomedica.

Nell'ambito forense, oltre all'analisi dei residui dello sparo, vi sono gruppi di ricerca specializzati in nuove tecniche d'indagine. Tra le varie tecnologie di cui dispone il centro vi è la Tof-Sims (Fig. 15).



Fig. 14 Panoramica delle linee di fascio presenti all'acceleratore dell'Ion beam Center (Univ. Surrey)

La Tof-Sims (Time-of-flight secondary ion mass spectrometry) è una analitica molto sensibile, usata principalmente per ottenere tecnica informazioni circa la composizione elementale e molecolare di superfici, lastre sottili e interfacce di campioni. La Tof-Sims offre una completa analisi tridimensionale del campione. La superficie del campione viene bombardata con un fascio di ioni di pochi keV di energia cinetica. L'energia degli ioni primari viene trasferita agli atomi del bersaglio mediante interazioni collisionali: se la loro energia cinetica è superiore all'energia di legame molecolare, ionizzati espulsi gli atomi vengono dal campione. Successivamente, mediante la tecnica Time-of-flight è possibile risalire alla composizione elementale del campione. La Tof si basa infatti sul fatto che ioni con stessa energia ma masse differenti hanno velocità diverse. Gli ioni vengono accelerati grazie ad un campo elettrostatico; gli ioni più leggeri viaggiano con velocità maggiore e arrivano al rivelatore prima degli ioni più pesanti, ossia hanno un tempo di volo inferiore. Misurando il tempo di volo degli ioni è possibile risalire alla loro massa e quindi alla natura dell'elemento corrispondente. Con un apparato Tof-Sims, per esempio, si cerca di risalire alla presenza di sostanze stupefacenti analizzando le impronte digitali. L'impronta viene impressa su un apposito vetrino che viene inserito nella camera del dispositivo Tof-Sims. Dall'analisi del sudore presente sul vetrino è possibile determinare la sua composizione ed evidenziare, eventualmente, la presenza di sostanze stupefacenti. Sempre allo studio delle impronte digitali si dedica un altro gruppo di ricerca di Surrey, che le analizza mediante IBA-PIXE per accertare se l'impronta sia stata impressa al di sopra oppure al di sotto di un testo scritto.

Per quanto concerne lo studio dei GSR il gruppo di ricerca guidato dal prof. Roger P. Webb e dalla dr. Melanie J. Bailey utilizza un acceleratore elettrostatico di particelle equipaggiato con due detector PIXE e RBS, rispettivamente.

Il detector PIXE rivela i raggi X provenienti dal campione in seguito all'interazione con il fascio focalizzato di protoni prodotti dall'acceleratore; lo spettro di radiazione X caratteristica emesso dal campione ne permette l'identificazione elementale.



Fig. 15 Apparato TOF-SIMS⁵ *presente al dipartimento di Chimica dell'Università di Surrey, Guildford, UK.*

La RBS, *Rutherford Backscattering Spectrometry*, è una tecnica d'indagine scientifica che fornisce informazioni sul tipo e sulla distribuzione in profondità degli elementi presenti sugli strati superficiali dei campioni. La RBS impiega un fascio di ioni leggeri, generalmente H⁺ e He⁺, di energia dell'ordine del MeV, incidenti su un campione bersaglio; viene misurata l'energia dei protoni retrodiffusi dopo che hanno effettuato un urto elastico di tipo coulombiano con gli atomi del target. Dall'altezza, posizione e larghezza dei picchi dello spettro di energia è possibile risalire alla natura degli elementi che costituiscono il campione. Riportando su un grafico in ascisse il numero di ioni rivelati (per unità di carica e angolo solido) si ottiene lo spettro RBS del campione.



Fig. 16 Comparazione tra spettro EDS e spettro PIXE di un campione di GSR. Si può notare come il fenomeno della bremsstrahlung non permette la rivelazione di elementi quali il Fe e Zn nello spettro EDX.[11]

È importante sottolineare che mediante tale tecnica è possibile conoscere soltanto la composizione elementale del campione analizzato, mentre non si ha alcuna informazione circa i composti che tali elementi formano nel campione.

4.1 Binary Particle Project

Nel primo capitolo è stata introdotta una prima classificazione dei GSR: distinguiamo infatti le particelle **uniche** (o equivalentemente **caratteristiche**), ovvero riferibili unicamente allo sparo e le particelle **consistenti** (ovvero riconducibili allo sparo), in quanto la provenienza di tali particelle potrebbe essere ricondotta anche ad altre sorgenti. L'obiettivo del Binary Particle Project è quello di effettuare un'analisi quantitativa delle particelle binarie, principalmente le particelle contenenti Pb-Sb per determinare entro quali percentuali di tali elementi possano essere considerate anch'esse uniche o caratteristiche. Questa attività di ricerca origina da un precedente studio [16]. Tuttavia, mentre in questo lavoro di *B. Cardinetti et al.* i campioni sono stati analizzati esclusivamente tramite SEM-EDX, il Binary Project prevede l'uso complementare della IBA.

I campioni, provenienti dall'esplosione di una cartuccia di tipo Fiocchi calibro 12, sono stati preliminarmente analizzati al microscopio elettronico a scansione presente presso il Reparto Investigazioni Scientifiche di Parma.

Il risultato delle analisi, effettuate utilizzando un SEM Quanta[™] 650 FEG, è riportato nella Tabella 1.



Fig.17 Spettro e immagine BSE di una particella binaria sferica proveniente dallo scoppio della cartuccia Fiocchi calibro 12. L'immagine è stata ottenuta con un ingrandimento pari a 437000 X.

Tipo Particella	Numero di particelle rivelate
Pb-Ba-Sb	65
Ba-Sb	3
Pb-Sb	348
Pb-Ba	23
Sb-S	3
Sb	2
Ba-Al	25
Ba-S	3
Ba	6
Pb	46
Cu	2
Unclassified	4
Total	530

Tabella 1: Particelle rivelate al SEM presso la CC RIS di Parma analizzando residui dello sparo provenienti da una cartuccia FIOCCHI Calibro 12



Fig. 18 Immagine del campione realizzata usando elettroni retrodiffusi con un ingrandimento pari a 4999x. Indicata dalla freccia rossa, vi è la particella della fig. 17

Dopo l'analisi al SEM che permette una prima individuazione delle particelle da studiare, il campione viene analizzato con le tecniche IBA, al fine di ottenerne un'analisi più accurata. Dal momento che l'analisi è prevista nel mese di maggio 2019, quando l'elaborato di questo lavoro di tesi sarà già pronto, nel seguito verrà descritto solo il procedimento di misura e non i risultati di tali misure.



Fig.19 Cartuccia calibro fiocchi. Immagine da www.dimararmi.it

Il campione viene fissato su un lungo stub di alluminio e collocato nella camera di reazione.



Fig 19. Il campione (indicato dalla freccia nera) viene fissato sullo stub di alluminio prima di essere inserito nella camera di scattering. La piastrina id materiale scintillatore (indicata dalla freccia arancione) viene inserita sul percorso del fascio per visualizzarne la posizione e la forma.

Per creare nella camera il vuoto spinto vengono usate due pompe: una di tipo rotativa e una di tipo turbomolecolare, al fine di ottenere una pressione all'interno della camera dell'ordine di 10⁻⁷ mbar. La temperatura del rivelatore viene mantenuta costante mediante azoto liquido, che garantisce il corretto funzionamento del detector PIXE: quest'ultimo infatti è particolarmente sensibile al rumore termico ed eventuali variazioni di temperatura impediscono di avere uno spettro "pulito". Una volta inseriti i campioni nella camera di misura si procede con la localizzazione mediante il programma Live Image. Le dimensioni del fascio focalizzato sulla superficie del campione sono di 2 µm. Dopo una prima focalizzazione il fascio viene opportunamente collimato facendolo passare attraverso una lastra con fori di dimensioni diverse, fino a determinarne la dimensione desiderata. L'apparato di misura è equipaggiato con due rivelatori: un detector Si(Li) che rivela i raggi X (PIXE) e un detector RBS.

Per le misure del Binary Project viene utilizzato un fascio di ioni H⁺ 2.57 MeV focalizzato, con diametro pari a circa 4 µm. Lo spettro PIXE è ottenuto usando un detector Si(Li) con risoluzione energetica di 146 eV con un angolo di incidenza di 45° e un filtro di 130 µm di Be per evitare che i protoni primari raggiungano il rivelatore[11]. Gli spettri relativi alle particelle retro-diffuse sono ottenuti simultaneamente rivelandole ad un angolo di diffusione di 155° e un angolo solido di rivelazione pari a 0.05 sr. Viene realizzato uno spettro puntuale per ciascuna particella dello sparo. Il programma di visualizzazione e analisi spettrale mostra le righe caratteristiche corrispondenti a ciascuno elemento presente nelle particelle con un'intensità che dipende dalla concentrazione elementale. È quindi possibile misurare l'energia di ogni fotone X caratteristico emesso dall'elemento. Dirigendo il micro-fascio di protoni su una regione è possibile procedere allo *scanning* che permette la realizzazione di mappe di composizione elementale del campione. Le mappe elementali danno un'informazione qualitativa circa la distribuzione dell'elemento all'interno della sezione del campione analizzata.

A causa della maggior profondità di campionamento dell'IBA rispetto al SEM, è possibile che siano generati raggi X provenienti dallo strato adesivo che fissa il campione allo stub. Per prendere in considerazione anche questo contributo allo spettro finale, viene preliminarmente analizzato con l'IBA un "bianco", ovvero uno stub con uno strato di adesivo senza il campione da analizzare. Ricavati i vari spettri del "bianco" variando lo spessore di colla,

43

viene scelto lo spettro che contiene la maggior concentrazione di tutti gli elementi rivelati nell'analisi di tutti gli stub "puliti". Quest'ultimo spettro, denominato "worst case", viene poi sottratto agli spettri ottenuti analizzando i campioni nelle successive misure, in modo da minimizzare eventuali falsi picchi provenienti dal substrato di colla. Questo procedimento permette di ridurre i tempi di analisi legati all'acquisizione e sottrazione di molte mappe per grandi popolazioni di particelle, ma introduce un inevitabile errore sistematico, necessario onde evitare che un elemento contenuto nello strato adesivo venga erroneamente confuso come componente di un GSR.

Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi, svolto nell'ambito delle tematiche della balistica forense, sono state descritte le principali tecniche d'indagine (SEM-EDX, PIXE e RBS) per la rivelazione e l'analisi delle particelle dei residui dello sparo (GSR); tale campo d'indagine ha interesse al fine, ad esempio, di trovare un legame tra un sospettato e la scena del crimine. La ricerca di GSR su possibili indagati è uno dei test più frequenti in ambito forense; tuttavia, come ogni test, rischia di dare falsi positivi. Nella fattispecie, è possibile che particelle prodotte dall'ambiente esterno (provenienti ad esempio dallo scarico delle automobili e dai residui industriali) possano essere identificate come GSR, in quanto presentano la stessa composizione elementale.

Lo scopo del Binary Project, partito in occasione del presente lavoro di tesi, è minimizzare la probabilità di avere falsi positivi nella ricerca di particelle caratteristiche dello sparo, usando tecniche molto sensibili quali la PIXE e la RBS, allo scopo di discriminare i GSR da tutti gli altri tipi di particelle. Il progetto, cominciato nel mese di febbraio 2019, è tutt'ora in corso e in tale tesi sono riassunti soltanto i suoi passi iniziali. In particolare, presso il Reparto di Investigazioni Scientifiche di Parma dell'Arma dei Carabinieri sono state effettuate (a cura del prof. Francesco S. Romolo, dell'Università di Roma La Sapienza) le prime analisi al SEM dei campioni ottenuti dallo scoppio di una cartuccia Fiocchi calibro 12. I campioni così preparati sono stati poi spediti all'Ion Beam Center dell'Università di Surrey, Guildford, UK, dove verranno analizzati (prevedibilmente nel mese di Maggio 2019) mediante IBA-PIXE. I risultati delle analisi sono previsti per il mese di Giugno-Luglio 2019.

Sebbene la PIXE sia una tecnica molto più sensibile della microscopia elettronica per lo studio di tali particelle, ad oggi in Italia nei reparti di polizia scientifica si utilizza quasi esclusivamente la SEM-EDS o, alternativamente, la spettroscopia di fluorescenza X (XRF). L'Ion Beam Center dell'Università di Surrey, presso cui ho effettuato uno stage nel mese di febbraio, è uno dei centri pioneristici nell'utilizzo di tecniche d'indagine della fisica nucleare come l'IBA in ambito forense. Questa attività permette di applicare tecniche fisiche esistenti, e di ricercarne di nuove, che possano rendere più "oggettive" le indagini in campo forense.

L'aver preso parte a tale progetto di ricerca mi ha mostrato come sia ancora oggi sempre più richiesta un'impostazione scientifica e rigorosa per gli usuali metodi d'indagine forense, che ha dato vita ad una nuova concezione della vecchia *criminalistica*, meglio nota oggi come "scienze forensi". Tuttavia, sebbene siano stati fatti passi avanti nell'introduzione della fisica a supporto delle attuali tecniche d'indagine, la sua diffusione, se comparata con quella di altre scienze come la chimica, la biologia e la medicina, è ancora marginale e settoriale. L'attività di ricerca svolta in vari centri europei, consistente nell'applicare metodologie fisiche a casi giudiziari, gioca quindi un ruolo chiave nel delineare la figura di un nuovo esperto: il "*fisico forense*".

Ringraziamenti

"Possono esserci cento persone in una stanza e novantanove di queste non credono in te, ma quell'unica persona che lo fa può cambiarti la vita". Desidero ringraziare innanzitutto il mio relatore, il prof. Paolo Russo, che ha creduto in me e in tale progetto fin dal primo momento e non ha mai perso l'entusiasmo, motivandomi a proseguire. Accettando tale argomento di tesi, sebbene non rientri nella sua disciplina, è stato fin dal primo momento fonte di ispirazione: non solo per la sua inappagabile curiosità e il suo essere sempre ottimista, ma anche e soprattutto per la sua predisposizione ad aiutare incondizionatamente.

Vorrei, inoltre, ringraziare il prof. Francesco Saverio Romolo dell'Università di Roma La Sapienza, che ha accettato di collaborare e ha proposto tale tema di ricerca, il prof. Roger Webb e la Dott.ssa Melanie J Bailey dell'Università di Surrey, Guildford (UK), nonché tutto il gruppo di ricerca che mi ha ospitato presso l'Ion Beam Center. Inoltre, vorrei esprimere la mia sincera gratitudine alla Dott.ssa Valentina Roviello che mi ha mostrato il funzionamento del SEM-EDS presente presso il dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli studi di Napoli, analizzando insieme una soluzione di nano-particelle d'oro. Un grazie anche al Dott. Lucio Rizzo e i membri dell'ANFeA che hanno preso parte al corso di formazione "Consulenza Tecnica e Perizia: tra scienza e diritto" per i preziosi consigli e suggerimenti per proseguire in questo ambito.

Ringrazio inoltre l'associazione ENEN+ che ha finanziato in parte il mio soggiorno a Guildford e il progetto RADIATE che mi ha permesso di partecipare a tale stage.

Un sincero grazie ai miei genitori, a mia sorella Claudia e a mio fratello Felice per tutto il supporto tacito o esplicito che mi hanno dato in questi anni. La loro vicinanza mi ha invogliato giorno dopo giorno a fare del mio meglio e a superare i miei limiti. Grazie al mio fidanzato, Aniello, che mi ha sempre incoraggiato a proseguire in questo percorso, credendo in me incondizionatamente. Grazie ai miei colleghi d'università, con i quali ho condiviso gli affanni di questi anni, ma che mi hanno lasciato ricordi meravigliosi. I miei amici e i miei cugini, vicini e lontani, che in più occasioni mi hanno mostrato il loro sostegno e affetto.

Un grazie sentito anche a Marica, che silenziosamente ha tenuto le dita incrociate per me per tutto il tempo.

A tutti coloro che hanno condiviso con me questo percorso, un sincero grazie.

48

Bibliografia

- [1] ME Christopher, JW Warmenhoeven, FS Romolo, M Donghi, R P Webb, C Jeynes, NI Ward, KJ Kirkby, and MJ Bailey. A new quantitative method for gunshot residue analysis by ion beam analysis. Analyst, 138(16):4649– 4655,2013.
- [2] A Duarte, LM Silva, CT de Souza, EM Stori, LA Boufleur, L Amaral, and JF Dias. Elemental quantification of large gunshot residues. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 348:170–173,2015.
- [3] FS Romolo. Overview, analysis and interpretation. In Siegel JA and Saukko PJ (eds.) Encyclopedia for Forensic Science, Second Edition, vol 2, pp 195-201. Waltham: Academic Press, 2013.
- [4] JI Goldstein, DE Newbury, JR Michael, N WM Ritchie, JH J Scott, and DC Joy. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer,2017.
- [5] C Jeynes, MJ Bailey, NJ Bright, ME Christopher, GW Grime, BN Jones, VV Palitsin, and RP Webb. "total iba"–where are we? Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 271:107–118,2012.
- [6] FS Romolo, ME Christopher, M Donghi, L Ripani, C Jeynes, RP Webb, NI Ward, KJ Kirkby, and MJ. Bailey. Integrated ion beam analysis (iba) in gunshot residue (gsr) characterization. Forensic science international, 231(1-3):219–228,2013.
- [7] M Rossi. Microanalisi e analisi forense, dispense del Corso di Formazione Consulenza Tecnica e Perizia: Tra Scienza e Diritto, 2018. Università la Sapienza, Roma.

- [8] V Roviello. Microscopio elettronico, dispense del corso di Chimica Analitica forense. Dipartimento di Scienze Chimiche, Federico II,2018.
- [9] <u>https://www.swggsr.org/contact</u>, site of SWGGSR, Scientific Working Group for GSR, San Antonio, Texas.
- [10] <u>https://www.surrey.ac.uk/ion-beam-centre</u>, site of Ion Beam Center University of Surrey, Guildford, UK.

[11] MJ Bailey, KJ Kirkby, and C Jeynes. "Trace element profiling of gunshot residues by PIXE and SEM-EDS: a feasibility study". X-Ray Spectrometry: An International Journal, 38(3):190-194,2009.

[12] S Basu "Formation of gunshot residues." Journal of Forensic Science 27(1): 72-91,1982.

[13] AH Wrobel, JJ Millar, and M Kijek. "Identification of ammunition from gunshot residues and other cartridge related materials—a preliminary model using. 22 caliber rimfire ammunition". Journal of Forensic Science 43(2):324-328,1998

[14] American Society for Testing and Materials Standard guide for gunshot residues analysis by scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy. Annual Book of ASTM Standards. West Conshohocken, PA: ASTM International,2010.

[15] https://www.iontof.com/tof-sims-secondary-ion-mass-spectrometry.html

[16] B Cardinetti et al. "X-ray mapping technique: a preliminary study in discriminating gunshot residue particles from aggregates of environmental occupational origin." Forensic science international 143(1): -19,2009.

[17] <u>http://www.earmi.it/balistica/balinter.htm</u>

[18] A Zeichner, N Levin, "More on the uniqueness of gunshot residues (GSR) particles". J Forensic Sci 42(6):1027-1029, 1997.

[19] GM Wolten, RS Nesbitt, AR Calloway, GL Loper, PF Jones, "Particle analysis for the detection of gunshot residues: II. Occupational and environmental particles": J Forensic Sci, 24(2):423-430, 1979.

[20] N Lucas, H Brown, M Cook, K Redman, T Condon, H Wrobel, KP Kirkbride, H Kobus "A study into the distribution of gunshot residue particles in the random population". Forensic science international, 262: 150-155, 2016.