<u>זיהוי חשודים באחזקת כלי נשק. שיפור שיטת ה-Ferrotrace.</u>

בית הספר: הגימנסיה העברית "הרצליה"

מגישה: קרני לב בר-אור

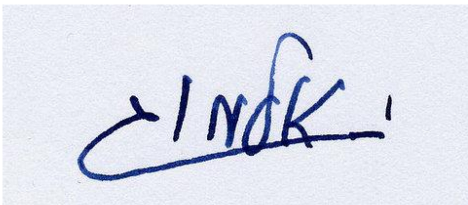
מס' תעודת זהות: 206928657

<u>מנחה אקדמי לעבודה</u>: פרופ' יוסף אלמוג

העבודה נערכת במטה המשטרה הארצי בירושלים, במחלקת זיהוי פלילי, ובאוניברסיטה העברית בירושלים.

פרטים על מנחה העבודה: פרופ' יוסף אלמוג. פרופסור לכימיה יישומית במכון קזאלי באוניברסיטה העברית בירושלים. לשעבר ראש המז"פ, וכיום חוקר, מרצה, מנחה ועורך שיתופי פעולה עם מחלקות לזיהוי פלילי בארץ ובעולם. מספר טלפון: 050-7509370. כתובת אי מייל: almog@vms.huji.ac.il

חתימת המנחה האקדמי:



תודות

אני רוצה להודות למורה והמדריך שלי במשך ארבע שנים, פרופסור יוסי אלמוג מהאוניברסיטה העברית בירושלים, שהעניק לי את הזכות היקרה מפז ללמוד ממנו על כימיה פורנסית, אהבת המחקר, ומהות העשייה המדעית. יוסי הפיח בי התלהבות, צמאון לידע (לא רק בתחומי הכימיה אלא גם במחוזות הספרות וההיסטוריה). אורך הרוח שלו, הפתיחות שלו והנדיבות שבה הוא שואף להנחיל ידע בקרב כל מי שמציץ בפתחו של עולם המדע ראויים להערצה ואהבה בעיניי.

אני רוצה להודות למשפחת המז"פ במטה הארצי של משטרת ישראל, ביניהם אני מודה לרפ"ק ד"ר מיכל לוין אלעד ראש המעבדה לפיתוח טביעות אצבע, לסנ"ץ נדב לוין ראש מעבדת סימנים וחומרים ותודה מיוחדת לסנ"צ עמי לייפר ראש המעבדה הניידת של משטרת ישראל אשר איפשר וסייע לערוך ניסוי רחב משתתפים במטה הארצי של המשטרה.

אני מודה למורה שלי לכימיה ד"ר מרים כרמי אשר ליוותה אותי בתהליך כתיבת עבודת הגמר ויזמה מערך ניסויים להעמקת ההבנה שלי בתהליכים הכימיים שעומדים בבסיס עבודה זו.

אני מודה לאיתמר לוי, אחראי עבודות הגמר בבית הספר. אני מודה לצוות החינוכי בבית הספר "קהילה" ובבית הספר הגמנסיה העברית "הרצליה" על-כך שאפשרו לי להיעדר מבית הספר לצורך ביצוע המחקר בירושלים. במיוחד אציין את המחנכת שלי, ואת מנהל הגמנסיה מר זאב דגני.

אני רוצה להודות באהבה רבה למשפחתי אשר עזרה, תמכה הסיעה לירושלים, ונרתמה להיות הנבדקים הראשונים בניסויים שלי.

תוכן עניינים

1. מבוא

טרור הוא פעולה של אלימות חריפה כנגד אזרחים, ומשמש כאקט סמלי וככלי להעברת מסר מאיים לציבור הרחב, במטרה להשיג מטרות אידיאולוגיות (לאומיות/דתיות/חברתיות). טרור פלסטיני הוא טרור המבוצע על ידי פרטים או ארגונים פלסטינים, המופנה בעיקרו נגד מטרות יהודיות בארץ ישראל ומחוצה לו, במסגרת הסכסוך הישראלי-פלסטיני.

פיגוע ירי הוא שיטת טרור מקובלת ונפוצה על חוליות הטרור הפלסטיני, המתבצע באמצעות ירי מנשק קל לשם הריגה ופציעה של קורבנות הפיגוע. פיגוע ירי מתבצע בדרכים שונות, כגון: ירי ממארב, ירי מתוך מכונית חולפת, ירי גלוי. במרבית המקרים פיגוע ירי מתבצע בירי מהיר ולא מדויק, אל עבר קבוצת אנשים או אל כלי רכב. לעתים מתבצע פיגוע ירי על ידי צלף ,המכוון במדויק לאדם מסוים. במקרים נוספים מטרתו של פיגוע הירי להיות מסע הרג רצחני ומתוכנן כאשר המפגע מבקש להרוג כמה שיותר עוברי אורח הנקלעים בדרכו ובכך להשרות אוירת טרור קשה באוכלוסייה המקומית .

מפיגועי הירי הבולטים במדינת ישראל:

טבח מעלה עקרבים היה פיגוע ירי שבו נרצחו 11 נוסעים של אוטובוס" אגד " ב 17 במרץ 1954 במעלה עקרבים שבנגב מירי מחבלים מטווח קצר.

הטבח בנמל התעופה לוד היה פיגוע שבוצע ב 30 במאי 1972 בידי שלושה מחבלים יפניים באולם הנוסעים של נמל תעופה לוד (כיום נתב"ג). בפיגוע השתמשו ברובי קלצ'ניקוב ורימוני יד. 24 בני אדם נרצחו ו 71 נפצעו.

רצח שלהבת תחיה פס, אשר בוצע ב 26 במרץ 2001 היה פיגוע ירי שבו מחבל פלסטיני צלף למוות בתינוקת שלהבת פס בעודה בזרועות אביה על מפתן ביתם בשכונת אברהם אבינו בחברון.

בפיגוע הירי **באולם השמחות "ארמון דוד"** בחדרה, ב 17-בינואר 2002 ירה מחבל למוות ב 6 אנשים ופצע עשרות.

פיגוע מצובה - פיגוע ירי שביצעו מחבלים בגבול הצפון ב12 במרץ 2002. המחבלים ירו בנשק קל והטילו רימוני יד . חמישה אזרחים וקצין צה"ל נהרגו, ואזרח נוסף נפצע.

הפיגוע במסעדת **"סי פוד מרקט"** בתל אביב ב 5-במרץ 2002 ובו ירה מחבל, חמוש ברובה M16 לעבר סועדים במסעדה ,וגרם לשלושה הרוגים ו-35 פצועים.

הפיגוע בישיבת עתניאל היה פיגוע ירי אשר בוצע ב 27 בדצמבר 2002, בישיבת עתניאל הממוקמת ביישוב עתניאל שבדרום הר חברון. המחבלים, חמושים ברובי M -16 ורימונים, רצחו ארבעה מתלמידי הישיבה, ופצעו שבעה.

רצח טלי חטואל ובנותיה היה פיגוע ירי בציר כיסופים, שבו נרצחו בנות משפחת חטואל על ידי מחבלים פלסטינים ב 2-במאי 2004 . חטואל ,ישראלית תושבת גוש קטיף ,שהייתה בחודש השמיני להריונה ,נרצחה יחד עם ארבע בנותיה הקטנות. לאחר הירי הראשוני על הרכב, התקרבו אליו המחבלים וירו על יושביו מטווח קצר, כשהם מוודאים את הריגת בנות המשפחה.

הפיגוע בנחל תלם היה פיגוע ירי אשר התרחש ב 28 בדצמבר 2007. בפיגוע נורו למוות שני חיילי צה"ל בחופשה, בעת שטיילו בנחל תלם.

הפיגוע בישיבת מרכז הרב היה פיגוע ירי שבוצע בישיבת מרכז הרב ,בשכונת קריית משה בירושלים ,ב 6-במרץ 2008 ובו רצח מחבל פלסטיני, באמצעות ירי ברובה סער מסוג קלצ'ניקוב, שמונה תלמידי ישיבה, וכן פצע תשעה תלמידים.

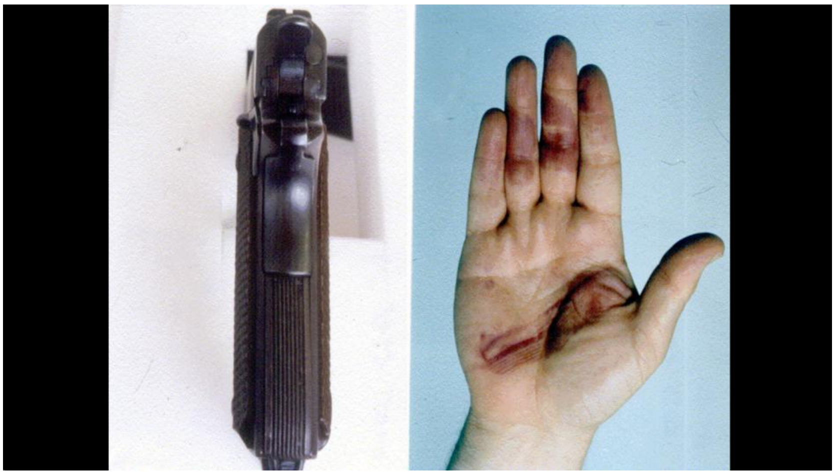
בטבח באיתמר, אשר ארע ב 11 במרץ 2011, חדרו שני מחבלים פלסטינים לבית משפחת פוגל אשר ביישוב איתמר, ורצחו בדקירות סכין ובירי את זוג ההורים ושלושה מילדי המשפחה.

הפיגוע בבית הכנסת "קהילת בני תורה" היה פיגוע ירי ודקירה שבוצע ב- 18 בנובמבר 2014 במהלך תפילת שחרית בבית כנסת בשכונת הר נוף שבירושלים. בפיגוע, שבוצע בידי שני מחבלים ואשר בו נעשה שימוש באקדחים, גרזן וסכינים,נרצחו חמישה בני אדם, ארבעה מתפללים ושוטר, ושבעה אחרים נפצעו.

.

היות ונשק קל מהווה כלי מפתח בפיגועי ירי, ישנה חשיבות עליונה עבור מדינת ישראל למציאת ראיות לאחזקת נשק עלי ידי מחבלים החשודים בביצוע פיגועי ירי. מציאת ראיות לאחזקת נשק, רימון רסס או כלי פריצה תכריע את הכף האם ניתן העמיד לדין את החשוד בבית משפט בישראל.

במסגרת העבודה המבצעית של מעבדות הזיהוי הפלילי (מז"פ) של משטרת ישראל, נהוגה שיטה לזיהוי אחזקת נשק קל, כלי פריצה ורימוני רסס, המכונה שיטת ה"פרוטרייס" Ferrotrace (פרום-בלטינית-ברזל). שיטה זו הינה שיטה כימית לגילוי שיירי ברזל על הידיים ועל הגוף של החשוד.



תצלום 1 א' – גילוי סימני אחזקת נשק באמצעות שיטת הפרוטרייס

תצלום 1 ב' –גילוי עקבות הימצאות נשק על הגוף באמצעות שיטת הפרוטרייס

תצלום 1 ג'- גילוי סימני אחזקת רימון יד באמצעות שיטת הפרוטרייס

הבדיקה אשר פותחה במחלקת המחקר של משטרת ישראל, היא מהשימושיות והנפוצות ביותר בתחום כיום. הבדיקה מאפשרת לקבוע האם אדם אחז לאחרונה בכלי נשק על ידי ריסוס יד החשוד בתמיסת המגיב הכימי **PDT** [3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine] אשר צובע בגוון אדום-סגול (מג'נטה) את האזורים בהם מצויים יוני ברזל דו-ערכי, Fe^{2+}, העוברים מכלי הנשק ליד המחזיקה בו [1-3]. (ראו תצלום 1 א'-ג')

לדאבונם של חוקרי המז"פ, במספר רב של מקרים, התוצאה המתקבלת בבדיקת ה"פרופרינט" אינה מספקת. ישנם מקרים בהם לא מתקבלת תגובת צבע או שמתקבלת תגובת צבע חלשה מאוד, בעוד שידוע בוודאות כי הייתה אחיזה של כלי נשק סמוך לבדיקה. במקרים אחרים מתקבלת עוצמת תגובה חזקה אך הרזולוציה של הסימן המתקבל חלשה ולא ניתן להבחין בפרטים יחודיים.

מטרת עבודה זו היא לשפר את רגישותה של השיטה המשמשת את משטרת ישראל לזיהוי אנשים שהחזיקו לאחרונה כלי נשק, הן בזירת הפשיעה האזרחית והן בזירת פיגועי חבלה. במהלך העבודה נחקרו הגורמים המשפיעים על זמינות הברזל הנמצא על גבי העור לתגובה עם הריאגנט. ההערכה הייתה שהירידה בזמינות הברזל לאורך זמן נובעת מהתקשרותו עם חלבוני העור, באופן שמונע ממנו להגיב עם הפרוטרייס. השיפור שנחקר והוצע בעבודה זו גורם לשיחרור הברזל שנקשר לחלבוני העור ומאפשר תגובה יותר מלאה שלו עם הריאגנט. בעבודה הנוכחית נעשה נסיון להגדיל את זמינות הברזל שעל היד ע"י הגדלת הלחות והטמפרטורה שעל פני עור כף היד. השיטה המשופרת התפרסמה לאחרונה במאמר מדעי בעיתון Forensic Science International, הבטאון המקצועי של האקדמיה האירופית למדע פורנסי :

J. Almog, K.L. Bar-Or, A. Leifer, Y. Delbar, Y. Harush Brosh, Detection of recent holding of firearms: Improving the sensitivity of the PDT test". Forensic Sci. Int. 241 (2014) 55-59.

תוצאות העבודה, שנבדקו על ידי חוקרי זירה מהמחלקה לזיהוי פלילי, נמצאו משכנעות ונקלטו לאחרונה בעבודה המבצעית של מעבדות מז"פ.

מטרת העבודה

מטרת עבודה זו הינה לחקור ולשכלל שיטה, באמצעות כלים תיאורטים ויישומיים מתחום הכימיה, לזיהוי אחזקת נשק ועל ידי כך לסייע בידי חוקרי מז"פ לגלות עקבות של פשע, הן בזירה האזרחית והן בזירת הטרור.

2. שאלות המחקר

כפי שציינו קיימים מקרים רבים בהם התוצאה המתקבלת בבדיקת ה - PDT ("פרופרינט") אינה מספקת. ישנו צורך למציאת שיטות לשיפור רגישות השיטה.

שיפור בעוצמת תגובת הצבע ו/או שפור איכות הרזולוציה של הסימן המתקבל אפשרי על ידי הגדלת רגישות בדיקת ה- PDT (בדיקת השדה) לנוכחות יוני ברזל ו/או מציאת ריאגנט אשר יגיב בצבע קונטרסטי ביחס לצבע עור כף היד.

בניסיון לשפר את רגישות הבדיקה, הוצע בעבודה קודמת של קבוצת מחקר, לשנות את מולקולת ה - PDT בצורה שיטתית. הוצעו ונבדקו שש-עשרה תרכובות חלופיות שלכל אחת מהן נבדק ונמצא מקדם הבליעה המולרי בתמיסה. על סמך תוצאות הניסוי, נמצא כי אין מקום להחליף את ה-PDT באחד מהריאגנטים שנבדקו [5,4].

יתכן כי הסיבה שבחלק מן המקרים אשר בהם לא מתקבלת תגובה או אשר בהם התגובה חלשה, נעוצה בכך שרק כמות קטנה של ברזל עובר מכלי הנשק לכף היד. סיבה נוספת שיכולה לגרום לחוסר תגובה או לתגובה חלשה היא זמינות הברזל שעבר אל היד. מחקרים מצביעים על תופעה של ירידה של זמינות הברזל מרגע הלפיתה ועד לריסוס בריאגנט ה-PDT [3,6]. השאלה הנשאלת אם כן היא כיצד ניתן לשפר את זמינות הברזל אשר עברה לכף היד לריאגנט ה-PDT.

3. רקע עיוני

הרקע העיוני בעבודה יכלול את הנושאים הבאים:

(I) מדע פורנסי
1) במה עוסק המדע הפורנסי?
2) מגוון תחומי מחקר הכלולים בתוך המדע הפורנסי.
3) סקירה על '*מעבדת סימנים וחומרים*' במז"פ האחראים –בין היתר- על גילוי שיריי ברזל במסגרת זיהוי אחזקת נשק.

(II) רקע תיאורטי- כימי
1) יונים קומפלקסים
2) התגובה המאפיינת.

3.1 מהו מדע פורנסי

הזיהוי הפלילי במערך חקירות מודרני מבוסס רובו ככולו על המדע הפורנסי (פורנסי- משפטי, מהמילה הרומית "פורום" שפירושה כיכר השוק ברומי העתיקה, שם התנהלו המשפטים בתקופה הרומית) . דהיינו, על שימוש בשיטות מדעיות להמצאת ראיות מוצקות עבור בית המשפט. המדע הפורנסי מעמיד לרשות החוקר כלי המבוסס על הפעלה שיטתית של אמצעים מדעיים וטכנולוגיים.

ישנן עדיין לא מעט שאלות בתחום הזיהוי הפללי שטרם נמצא כיצד להשיב להן, או שמבחינה טכנית לא נוצרו עדיין הכלים להתמודד איתן. מאידך, בשטחים מסויימים של הזיהוי הפלילי חלה בשנים האחרונות פריצת דרך מרשימה והמדען הפורנסי של היום כלל אינו דומה למדען הפורנסי של תחילת שנות ה-70, מבחינת יכולתו לפענח עבירות בשיטות מדעיות או להציג ראיות פיסיות חותכות לבית המשפט.

כימיה פורנסית היא התחום המדעי העושה שימוש בשיטות כימיות לפענוח עברות ומציאת ראיות לבית המשפט. ישנם תחומים רבים בהם נרתמת הכימיה למציאת ראיות בתחומים שונים של הזיהוי הפלילי כגון: דנ"א, חומרי נפץ ובליסטיקה, טביעות אצבע, מסמכים, עקבות נעליים, ועוד. במהלך הפרוייקט שלי למדתי באופן מעמיק על התחומים: טביעות אצבע ושיירי ירי וביקרתי מספר פעמים במעבדת המז"פ במטה הארצי של המשטרה בירושלים, אשר מתמודדת וחוקרת פשעים חמורים כמו פרשיות סמים קשות, שוד ורצח. ארחיב מעט על נושאים מתחום הכימיה הפורנסית המיושמים במז"פ, נושאים שרלבנטיים לעבודתי.

3.1.1 מחלקת טביעות אצבע

חקר טביעות האצבע חיוני בתחום הזיהוי הפלילי היות וטביעות אצבע הן הראיה הטובה ביותר הקושרת אדם לחפץ כלשהו. חקר טביעות האצבע ושימוש בראיות של טביעות אצבע בבית המשפט הוא תחום חדש יחסית, בן 100 שנה.

ראשית נסביר מה הן טביעות אצבע. העור של אצבעות הידיים בנוי בצורת רכסים בולטים; מבנה זה של העור עוזר באחיזת חפצים. לכל אדם ישנה צורה ייחודית של רכסים. ישנן שלוש תצורות כלליות של רכסים, אשר גם אדם שאינו מנוסה בזיהוי טביעות אצבע מסוגל

להבחין בהבדל ביניהן: לולאה, מערבולת וקשת . אך כל תצורה כללית שכזו מופיעה באופן שונה אצל כל אדם ואדם ואליה מצורפים רכסים בצורות נוספות כך שאין שני בני אדם בעלי טביעת אצבע זהה. כאשר יד נוגעת בחפץ, נשאר "חומר" המורכב מזיעת הידיים ומחומרים אורגניים ואי אורגניים אחרים (לדוגמא כלורידים וחלבונים). הסימנים שהיד תשאיר על חפץ יהיו בצורת הרכסים בטביעת האצבע. מרבית טביעות האצבע המוטבעות על משטחים שונים הן טביעות אצבע "סמויות", כלומר לא ניתן להבחין בהן ללא שימוש בשיטות שונות לחשיפתן. מטרת החוקר הפלילי היא גילוי טביעות האצבע הסמויות ולאחר מכן השוואתן כנגד מאגר הטביעות של עבריינים מוכרים, הקיים במשטרה על מנת לקבוע למי שייכת טביעת האצבע.

ענף טביעות האצבע במז"פ דורש ניסיון בשטח והרבה מחקר תיאורטי מדעי, הנחוץ על מנת להתגבר על מכשולים רבים בדרך לגילוי הטביעה. האתגרים במחקר הם : פיתוח עזרים שונים (כגון אבקה מגנטית, נינהידרין, סופר גלו, ספקטרומטריה, ציפוי במתכות) שיפתחו בצורה יעילה טביעה על חומרים שונים (עץ, פלסטיק, זכוכית, שטר, מתכת, דף נייר, שקית ניילון, עור אדם וכו'). לשם כך צריך להבין את הריאקציות הכימיות בין החומר המפתח לבין החומר עליו הוטבעה הטביעה לבין הפרשת הגוף (זיעה, חלב) של הנשאן. אתגר נוסף הוא לטפל בזייפני טביעות האצבע (שמטרתם לפרוץ קוראי טביעות אצבע במערכות אבטחה).

3.1.2 מעבדת סימנים וחומרים

תחום הזיהוי של שיירי ירי וזיהוי אחזקת כלי נשק משתייכים למעבדת 'סימנים וחומרים' במז"פ. המאפיין העיקרי של עבודת מעבדת 'סימנים וחומרים' הוא המגוון הרחב של הנושאים בהם מעורבת המעבדה. המעבדה עוסקת בעיקר באיפיונם ובהשוואתם של סימני מגע שונים ושל מדגמי חומר זעירים שהעבריין והזירה החליפו ביניהם בעת "ביקורו" של העבריין בזירה. הבדיקות העיקריות שמבצעת המעבדה בתחום זה הן: השוואה ואיפיון של סימני כלים, השוואת עקבות נעליים וצמיגים, בדיקות שרידי ירי, בדיקות להערכת מרחקי הירי ובדיקה המיועדת לגילוי שרידי ברזל על ידיהם של חשודים כאינדיקציה ללפיתת כלי נשק. בנוסף לכך עוסקת המעבדה גם בבדיקות לאיפיון חומרי נפץ, בזיהוי רעלים, וכן בבדיקות מטבעות וכרטיסי אשראי החשודים כמזוייפים. המעבדה מפעילה מגוון רחב מאוד של שיטות בדיקה, החל בבדיקות חזותיות, דרך מיקרוסקופיה אופטית לסוגיה השונים וכלה במיקרוסקופיית אלקטרונים. בנוסף לכך מפעילה המעבדה גם שיטות כימיות שונות לחשיפה, הגברה ושיחזור של סימנים וחלקיקים מסוגים שונים. אציג מספר תחומים בהם מעבדת סימנים וחומרים עוסקת:

הגברת עקבות נעליים

השוואת עקבות נעליים היא בדיקה היכולה להיות בעלת משמעות ראייתית רבה בחקירת אירועים פליליים ובהעמדתם לדין של חשודים בהם. עקבות נעליים דו-מימדיות מורכבות על פי רוב מאבק המצוי על סוליות הנעל ונותר בזירות עבירה, כמו בכל מקום בו דורכות הנעליים. התרסיס לפיתוח עקבות נעליים, שפותח במז"פ לפני כעשור, משנה את צבעו לכחול בנוכחות יון הקרבונט (CO_3^{-2}) שהוא המרכיב העיקרי באבק הגירני המצוי בישראל. החומר הפעיל בתרסיס הוא אינדיקטור (BPB), המגיב יחד עם יון הקרבונט ליצירת חומר חדש המשנה את צבעו מצהוב לכחול.

-ערכה לזיהוי חורי קליעים

זיהויים של חורי קליעים, או סימני פגיעת קליעים בזירות עבירה יכול להיות בעל חשיבות רבה במהלך חקירתם של אירועי ירי שונים. חורי ירי מתאפיינים על פי רוב בנוכחותן של המתכות נחושת ועופרת, שמקורן בפני השטח החיצוניים של הקליע, בשוליהם של חורים אלה. מחקרים רבים, שבוצעו במעבדות מז"פיות שונות בעולם, בדקו תופעה זו, תוך שימוש במיכשור אנליטי מתקדם. במז"פ פותחה ערכה לזיהוי חורי קליעים. בדיקת החורים החשודים כחורי ירי באמצעות הערכה מבוססת על תגובות צבע כימיות לעופרת ולנחושת. טכנאי הזיהוי המבקש לבדוק סימן פגיעת קליע, מרטיב את נייר הבדיקה בממס מתאים, מצמיד את הנייר הלח לחור הירי הנבדק ואחרי כן מטפטף על הנייר מספר טיפות מהמגיב הכימי האמור ליצור את תגובת הצבע. תגובת צבע בגוון המתאים מצביעה על נוכחות המתכות האלה בשולי החור, ומסייעת לזהות את החור כחור ירי. לזיהויים של חורים כחורי ירי או כסימני פגיעות קליעים יכולה להיות חשיבות רבה בניתוח האירוע. הדבר מסייע בשיחזור כיווני הירי ומסלולי הקליעים ויכול אפילו להצביע לעיתים על מיקומם של היורים ועל מספרם.

-בדיקות שרידי ירי וזיהוי לפיתת כלי נשק

על תחום התמחות זה של 'מעבדת סימנים וחומרים' בו עוסקת עבודה זו נרחיב בפרק "התגובה המאפיינת".

3.2 רקע כימי

3.2.1 תרכובות קואורדינציה

רבים מיסודות גוש d יוצרים תמיסות צבעוניות אופייניות במים. לדוגמה, אף שצבעיהן של תרכובות נחושת (II) כלורית ותרכובות נחושת (II) ברומית במצב המוצק הם חום ושחור בהתאמה, צבע התמיסות המימיות של תרכובות אלה הוא כחול בהיר. הצבע הכחול מקורו ביוני נחושת (II) ממוימים $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ הנוצרים כאשר המוצקים מתמוססים. כפי שמעידה הנוסחה, יונים ממוימים אלה הם בעלי הרכב מוגדר. יש להם גם צורות ותכונות מוגדרות. ניתן לראות בהם את תוצריה של תגובה, שבה מולקולות מים פועלות כבסיסי לואיס (תורמי זוגות אלקטרונים) ויון הנחושת 2+ פועל כחומצת לואיס (מקבל זוג אלקטרונים). סוג זה של תגובת בין חומצת לואיס לבין בסיסי לואיס, אופייני לקטיונים רבים של יסודות גוש d.

היון הממוים של נחושת (II) $Cu^{2+}_{(aq)}$ הוא דוגמא לקומפלקס, צורון המורכב מיון מרכזי של מתכת שאליו קשורים כמה מולקולות בקשרים קוולנטים קואורדינטיביים. תרכובת קואורדינציה היא תרכובת ניטראלית מבחינה חשמלית, שבה לפחות אחד מהיונים הוא קומפלקס. אולם, לעיתים קרובות מחליף המונח "תרכובת קואורדינציה" את המונח "קומפלקס" ולהפך. תרכובות קואורדינציה כוללות קומפלקסים שבהם אטום המתכת המרכזי הוא ניטרלי מבחינה חשמלית.

מחקרים רבים עוסקים במבנים, בתכונות ובשימושים של הקומפלקסים הנוצרים בין יוני מתכות d הפועלים כחומצות לואיס לבין מגוון של בסיסי לואיס. אחת הסיבות לכך היא שקומפלקסים אלה משתתפים בתגובות ביולוגיות רבות. (כגון ההמוגלובין וויטמין B12 אשר שניהם קומלפסים)

הקומפלקסים של מתכות d הם לעיתים קרובות צבעוניים ומגנטיים. (ומשמשים לאנליזה, להמסת יונים, בציפוי אלקטרוליטי של מתכות, ולקטליזה). מגוון הקומפלקסים העשיר ביותר הוא זה של מתכות d [7,8].

קומפלקסים קואורדינטיביים

בסיסי לואיס הקשורים לאטום או ליון המתכת המרכזי בקומפלקס של מתכת d נקראים ליגנדים. הליגנדים הם יונים או מולקולות. לכל ליגנד בקומפלקס יש לפחות זוג אלקטרונים לא-קושר אחד, המשמש אותו ליצירת קשר קוולנטי קואורדינטיבי עם האטום או היון המרכזי. בנוסחה הכימית לקומפלקס קואורדינציה רושמים את האטום המרכזי ואת הליגנדים הקשורים ישירות אליו בסוגריים מרובעים. ליגנדים אלה מהווים את כדור הקואורדינציה של האטום המרכזי. מספר הנקודות שבהן הליגנדים קשורים לאטום המתכת המרכזי נקרא מספר הקואורדינציה של הקומפלקס [7,8,9].

- בקומפלקס הנוצר בין יוני הברזל לבין הריאגנט – PDT יוני הברזל התלת ערכי פועלים כחומצות לואיס והליגנדים הפועלים כבסיס לואיס הם מולקולות הריאגנט. מספר הקואורדינציה של הקומפלקס הוא 3, כל יון ברזל נקשר לשלוש מולקולות ה- PDT.

3.2.2 התגובה המאפיינת

במקרה של ירי בכלי נשק, ישנן שתי שיטות פענוח עיקריות שבאמצעותן עונים על שאלות כגון: האם היה ירי? מי ירה? וכיוצא באלה. שיטה אחת היא בדיקות שרידי ירי (Gunshot Residue, GSR) [12,13] והשנייה היא שיטת גילוי עקבות ברזל (Trace Metal Detection Test, TMDT) הקרויה גם בדיקת "פרופרינט" או "פרוטרייס".

שיטת ה-GSR: תהליך הירי בנשק חם מלווה בפליטת ענן של חלקיקים מיקרוסקופיים. ענן החלקיקים שנפלט מתפזר מסביב לכלי הנשק, כאשר כמות מסוימת של חלקיקים צונחת על גופו של היורה (ידיו, פניו, שיערו) ועל בגדיו, וכן על אנשים נוספים אם הם נמצאים קרוב מספיק אל היורה. פיקת הכדור מכילה תערובת חומרים אשר מתפוצצת בעת שהנוקר מכה על כוסית הפיקה. הרשף הנוצר מהתפוצצות תערובת הפיקה גורם להצתת אבק השריפה המצוי בתרמיל ואז מתרחשת הירייה. הרכב הפיקות הנפוצות בסוגי התחמושת המודרנית הוא בעיקר עופרת סטיפנאט, בריום ניטראט ואנטימון סולפיד. מסיבה זו נחשבת נוכחותן של יוני המתכות עופרת, בריום ואנטימון במדגמים מחשודים או מחפציהם כמאפיינת ירי בנשק חם. שיטת אפיון החלקיקים הללו מתבססת על שימוש במיקרוסקופ האלקטרונים הסורק. בשיטה זו מתמקדים בחלקיקים אשר גודלם יכול להיות אפילו קטן ממיקרון אחד, ומאפיינים את הרכב היסודות של החלקיק הבודד על פי ספקטרום קרני ה X אשר נפלטות מהחלקיק בזמן שקרן האלקטרונים הממוקדת פוגעת בו. לשיטה זו יש כמה *חסרונות*.

1) הקושי באיסוף חלקיקי הירי. אם אין מוצאים שרידי ירי במדגמים של החשוד, אי אפשר לשלול שהוא היה מעורב בירי: יתכן ששרידי הירי הוסרו ממנו קודם שנדגם (אולי בגלל שהוא התרחץ, אולי בגלל הזמן שעבר מהירי ועד הדגימה) ויתכן שאיסוף המדגמים ממנו על ידי טכנאי הזיהוי לא היה יסודי מספיק ושרידי הירי שהיו עליו לא נאספו במדגם, או שהחלקיקים לא נמצאו בבדיקה במעבדה בגלל איזושהי סיבה. 2) נוכחות חלקיקי ירי על אדם לא בהכרח מצביעה על היותו אשם. לנכחותם של חלקיקים של שרידי ירי יכולת להיות כמה סיבות: הנדגם עצמו ירה בנשק חם, או הנדגם היה סמוך מאוד (עד למרחק של כשני מטרים) לאדם אחר אשר ירה בנשק חם, או שהנדגם נגע בחפץ שהיה מזוהם בשרידי ירי קודם שנדגם. על כן, לא ניתן להסיק רק מהימצאות שרידי ירי על אדם שהוא היה היורה.

שיטת ה-GSR הינה בדיקה יקרה וממושכת, ומציאה או אי-מציאה של חלקיקי ירי על אדם לרוב לא מספקת תשובה לשאלה "מי החזיק את האקדח" [14,15].

בדיקת "פרופרינט": שיטת זיהוי נוכחות ברזל TMDT הנקראת בדיקת "פרופרינט" היא יעילה הרבה יותר בפענוח מקרי ירי והחזקת נשק כי באמצעותה ניתן לגלות מי החזיק בכלי הנשק. שיטה זו נמצאת בשימוש נרחב במספר משטרות בעולם.

בעת מגע בחפצים מברזל, כגון כלי-נשק או כלי עבודה העשויים ברזל, ממיסה הזיעה המצויה על פני העור (הכלורידים המצויים בזיעה גורמים להמסה של ברזל) כמויות זעירות של ברזל מפני השטח של החפץ ומשאירה אותן על העור בצורה בלתי נראית לעין. מרבית הכלים העשויים ברזל מצופים בשכבה של FeO (**Iron(II) oxide**) ו- Fe_2O_3 (**Iron(III) oxide**) , על כן במגע עם כלים אלו עוברים אל היד יוני ברזל דו ערכיים ויוני ברזל תלת ערכיים.

מגיב ה"פרופרינט" מחזר (המגיב מכיל חומצה אסקורבית) את הברזל המצוי ברובו על פני העור כיוני ברזל תלת ערכי Fe^{3+} ליוני ברזל דו ערכי Fe^{2+} והתגובה בין הריאגנט [3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine] PDT- לברזל הדו ערכי גורמת ליצירת קומפלקס

$[Fe(PDT)_3]^{+2}$ בצבע מג'נטה. (הצבע המתקבל כתוצאה מהתגובה מושפע מהליגנדים שבמגיב ה-PDT, כפי שפורט קודם, כשדנתי בצבעי הקומפלקסים).

את צורתם של הכתמים שהתפתחו על ידיו של החשוד ניתן להשוות לצורתו של הפריט (כלי הנשק, כלי העבודה וכד') אשר באחזקתם חשוד הנבדק. לעיתים ניתן לגלות את הצורה בה נאחז הכלי או להשוות את טיב הסימן לכלי הנמצא בזירה [16,17]. בדיקה זו מבוצעת במעבדת 'סימנים וחומרים' במז"פ.

תכשיר ה"פרוטרייס" הוא אמצעי זמין וקל לשימוש אשר תוצאות הבדיקה באמצעותו הן מיידיות. יש לשים לב שאם לא התקבל סימן אין זה מצביע על כך שלא התקיימה הלפיתה, זאת מפני ש: 1) אם היורה לבש כפפות לא יתקבל שום סימן 2) אם עברו יותר מכמה שעות מזמן לפיתת כלי הברזל ועד לריסוס היד לא יתקבל סימן - כפי שבדקנו במחקר זה 3) ישנם מקרים לא מבוטלים בהם לא מתקבל סימן או שהסימן אינו מספיק ברור למרות שבוודאות התרחשה לפיתה- על כך הרחבנו ונרחיב בעבודה זו בניסיון להקטין את מספר המקרים בהם טיב הסימן המתקבל אינו ברור דיו או אינו מתקבל כלל.

במחקרים קודמים, ובניסויים אותם שיחזרתי בתחילת המחקר שלי, נמצא כי עוצמת התגובה של ה - PDT עם יוני הברזל הספוגים בעור עשויה להיות מושפעת משני סוגים של גורמים:

1) גורמים חיצוניים המשפיעים על התהליך.

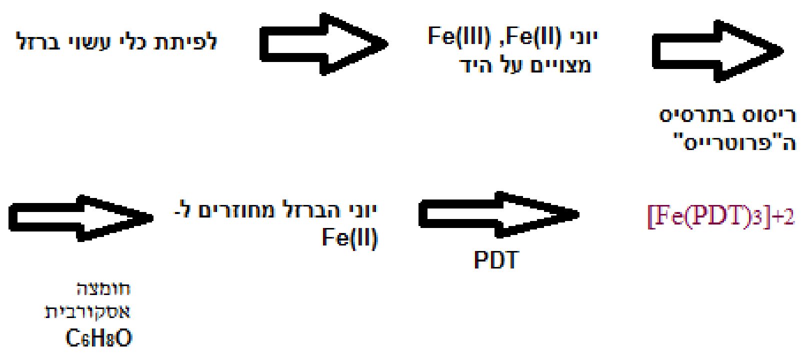
2) גורמים אינדיבידואלים: "הגורם האנושי".

גורמים חיצוניים הם, לדוגמה: צורת כלי הנשק, משקלו, מצב תחזוקת כלי הנשק - חלודה, לחות האויר, הטמפרטורה הסביבתית, עוצמת הרוח (הנידוף) , משך לפיתת הכלי, אם הלופת שטף את היד, ומשך הזמן בין הלפיתה לריסוס בתרסיס ה"פרופרינט".

גורמים אינדיבידואלים הם, לדוגמה: חוזק הלפיתה, מבנה טקסטורת העור וכושר הספיגה שלו לתחמוצות הברזל, ומידת הלחות וההזעה של היד [18].

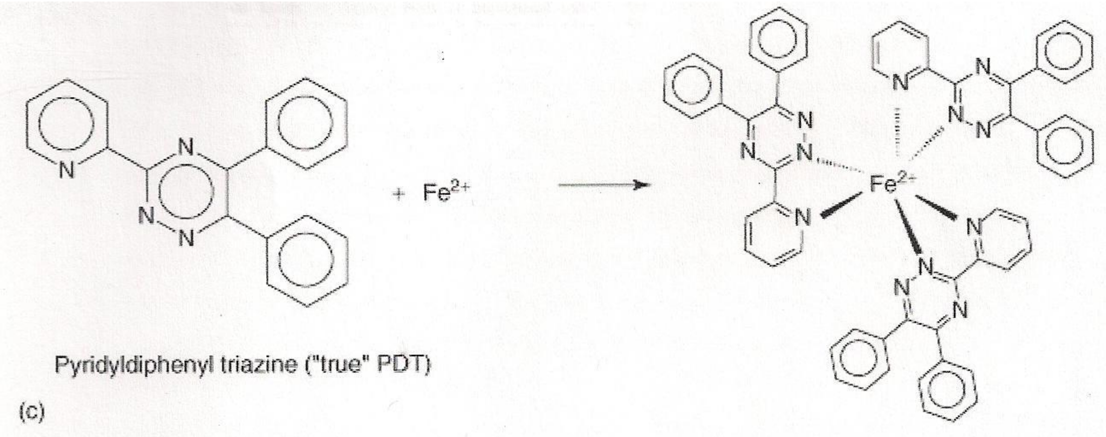
<u>ניסוח התגובה</u>

תרשים המתאר את רצף הפעולות מרגע לפיתת הכלי ועד להיווצרות הקומפלקס (איור 1) :



איור 1

הראקציה הכימית שבין ריאגנט ה"פרופרינט" ליוני הברזל Fe(II) (לאחר שחוזרו בנוכחות החומר המחזר מיונים תלת ערכיים לדו ערכיים) מוצגת באיור 2 :



איור 2

4. מערך המחקר

שיפור רגישות בדיקת ה-PDT

בעבודה הנוכחית נעשה ניסיון לשפר את איכות הסימן או במילים אחרות להגדיל את זמינות הברזל שעברה לכף היד, על ידי הגדלת הלחות על פני עור כף היד. הסברה היא כי סביבה מימית ו/או טמפרטורה גבוהה יותר משחררים ברזל מהקשר בו הוא נמצא על פני היד, כלומר מגבירים את התגובה עם התרסיס.

שיטות וחומרים

בניסוי השתתפו עשרים ושישה מתנדבים, עשרים וארבעה מתוכם מועסקים במשטרת ישראל. הנבדקים היוו קבוצה מעורבת ובה שלוש עשרה נשים ושלושה עשר גברים.

במהלך המחקר נבדקה תגובת מגיב ה"פרופרינט" ובו ריאגנט ה- PDT (Pyridyl Diphenyl Triazine) שהותז על כפות ידיהם של המשתתפים פעם אחת לפני הגדלת הלחות בכף היד ופעם נוספת לאחריה.

נבחנו שתי שיטות להגדלת הלחות:

1. חשיפת היד לאדים חמים - הנחת כף היד במרחק כ – 15 ס"מ מעל מים רותחים בקומקום.
2. הזעה מוגברת על ידי הכנסת כף היד לתוך שקית ניילון והידוקה באמצעות גומייה באזור מפרק כף היד.

השימוש בחומר PDT- [3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine] נערך תוך שימוש במיכלי ארוסול תחת השם המסחרי "FERROTRACE", כשהחומר מאוחסן באריזות לחץ סגורות של 100cc. רכוז המגיב 0.1% בתמיסת אצטון. המיכלים היו מאוחסנים חודשים ספורים בטמפרטורת החדר.

בניסוי נעשה שימוש בקת מנוסרת של אקדח מסוג STAR BS (תצלום 2). לבחירת האקדח קדמה בדיקה של מספר אקדחים. האקדח שנבחר, נתן תוצאות "ממוצעות", דהיינו, פילג את האוכלוסיה באופן "ממוצע" ולא הגיב לבדיקת ה"פרופרינט", בצורה יוצאת דופן (לחיוב או לשלילה).

הניסוי נערך על פי "תחנות עבודה" שנקבעו מראש, כאשר בכל תחנה עובר כל מתנדב סדרת בדיקות וממשיך לתחנת העבודה הבאה.

תצלום 2 - קת מנוסרת של אקדח STAR BS

חלק א - חשיפת היד לאדים חמים

לאחר תהליך רישום, אחז כל נבדק ביד ימין באקדח, למשך פרק זמן של כשישים שניות ולאחר מכן אותו פרק זמן ביד שמאל. לאחר האחיזה נקבע זמן המתנה של ארבעים וחמש דקות עד לשלב הבא במגבלות הבאות:

- הנבדקים הונחו להישאר סמוך למקום הבדיקה ולא אושר להם לצאת מהבניין, רובם נשארו בחדר הניסוי (על מנת לשמור על תנאי לחות וטמפרטורה זהים ככל הניתן).
- אושרה עבודה משרדית בלבד (על מנת לדמות מצב אמת בו החשוד ממשיך לנוע לאחר לפיתת האקדח, לא מצב אידאלי בו החשוד יושב במקומו ללא מעש).
- נאסרה שטיפת ידיים.

לקראת תום זמן ההמתנה צולמו שתי כפות הידיים.

לאחר מכן רוססה כף ידו הימנית של הנבדק ב"Ferrotrace" וכף ידו השמאלית הונחה כ - 15 ס"מ מעל אדי קומקום.

לאחר המתנה של 60 - 30 שניות לערך, פרק הזמן בו כפות הידיים התייבשו, רוססה כף ידו השמאלית של הנבדק ב -PDT וצולמה כף ידו הימנית (לאחר הריסוס ולפני חשיפה לאדים).

לאחר שצולמה כף היד הימנית, הונחה גם היא כ - 15 ס"מ מעל אדי קומקום.

לאחר המתנה נוספת של 60 - 30 שניות לערך, פרק הזמן בו כפות הידיים התייבשו, צולמו כף היד הימנית (לאחר ריסוס + אדים) וכף היד השמאלית (לאחר אדים + ריסוס).

חלק ב - הכנסת כף היד לתוך שקית ניילון

בניסוי מקדמי נמצא כי התוצאה המתקבלת במקרה של ריסוס כף היד לאחר הכנסתה לשקית פלסטיק, פחות טובה באופן משמעותי מהמקרה ההפוך, בו כף היד רוססה לפני הכנסתה לשקית הפלסטיק. הוחלט אפוא לוותר על המקרה הראשון.

מאחר ובחלק א שלב ריסוס כף היד לאחר אחיזה ולפני הגדלת הלחות, קיים ביד ימין בלבד, הוחלט כי בחלק ב של הניסוי, כף יד שמאל תהיה היד עליה תופעל הגדלת הלחות לאחר הריסוס. כף יד ימין רוססה כרגיל לאחר אחיזה, ללא הגדלת לחות.

כל השלבים הראשונים בשלב ב עד תום זמן ההמתנה לאחר האחיזה זהים לשלבים בשלב א.

לאחר שלב ההמתנה, רוססו שתי כפות הידיים ב"Ferrotrace". לאחר המתנה של 60 - 30 שניות לערך, פרק הזמן בו כפות הידיים התייבשו, צולמו שתי כפות הידיים. לאחר הצילום הוכנסה כף היד השמאלית לתוך שקית פלסטיק והודקה באמצעות גומייה באזור שורש כף היד, למשך ארבעים דקות.

ההגבלות שחלו על הנבדקים בזמן המתנה זו, זהות להגבלות שחלו עליהם בזמן ההמתנה לאחר האחיזה.

לאחר ההמתנה של ארבעים דקות, הוסרה השקית מכף היד השמאלית ולאחר ההמתנה של 60 - 30 שניות לערך, פרק הזמן בו כף היד התייבשה צולמו, כף יד שמאל (ריסוס + שקית) וכפ יד ימין (ריסוס + המתנה).

משך הזמן בין חלק א של הניסו לבין חלק ב לא פחת מיומיים, אז הידיים שרוססו התנקו וחזרו לצבעם המקורי. כמו כן נמצא בשלבים מקדמיים כי בזמן פחות מזה, התקבלה תגובה לאחר האחיזה, אף לפני הריסוס.

בכל מהלך הנסוי נערך רישום מפורט של הנבדקים ושל נתונים שונים כולל הלחות והטמפרטורה. חלק מהתוצאות הוויזואליות שנבחר כמייצג, מופיע בפרק הדן בתוצאות הניסוי.

הערכת התוצאות התבצעה על ידי שלושה מעריכים בלתי תלויים. הציון שניתן הינו ציון אחד הכולל את שני הפרמטרים: עוצמת התגובה ואיכות הרזולוציה. הציון נקבע בצורה סובייקטיבית על ידי כל מעריך על פי ארבע קטגוריות 1-4 שנקבעו מראש (תצלום 3):

1 (חלש) הצבע אינו נראה או נראה בקושי ואי אפשר להבחין בפרטים .

2 (בינוני) ניתן לראות צבע ולזהות פרטים מסויימים שניתן לקושרם לכלים שנבדקו אך ללא יכולת הפרדה עדינה וחדות הפרטים.

3 (טוב מאד) תגובת צבע מובהקת ורמת פרוט המאפשרת מתן חוות דעת לגבי העובדה כי מדובר בכלי נשק.

4 (מצוין) תגובת צבע עוצמתית ורמת פרוט המאפשרת מתן חוות דעת לגבי העובדה כי מדובר בכלי נשק ולעיתים אף פרטים יחודיים המאפיינים כלי נשק ספציפי.

לבסוף ניתן ציון משוקלל (ממוצע אריתמטי) של שלושת המעריכים בכל אחד מהמדדים הנ"ל.

תצלום 3 - הערכת הציונים

5. תוצאות הניסויים

שיפור רגישות בדיקת ה-PDT

התוצאות שהתקבלו, מוצגות בצורות גרפיות שונות, כך שניתן לאמוד אותם ויזואלית בקבוצת המדגם. ניתן באמצעות הגרפים להשוות בין התוצאות לפני השיפור ובין התוצאות לאחר יישום השיפור. כמו כן ניתן להשוות בין אמצעי השיפור (איור 3,4) .

השיטות שהוצעו להגברת התגובה: חשיפה לאדים לפני ואחרי ריסוס והזעה מוגברת לאחר הריסוס הביאו לשיפור משמעותי בטיב הסימן המתקבל.

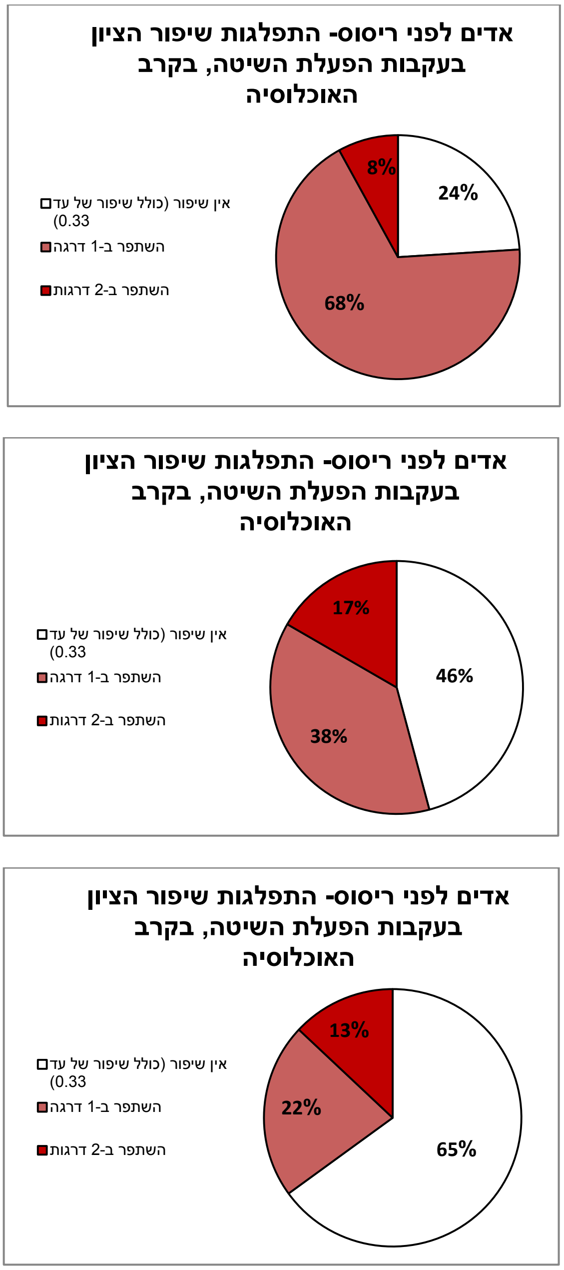
השיטה שהייתה באופן ניכר יעילה פחות מהשאר הייתה עטיפת היד לפני הריסוס עם המגיב ולכן, תוצאות אלו אינן מוצגות.

השיפור בציונים היה בדרך כלל של דרגה אחת, בעיקר מציון 1 לציון 2 או מציון 2 לציון 3. במספר מקרים השיפור בציון היה בשתי דרגות למשל מציון 1 לציון 3 או מציון 2 לציון 4. לא נתקלנו באף מקרה של שיפור בשלושה ציונים כלומר מציון 1 לציון 4.

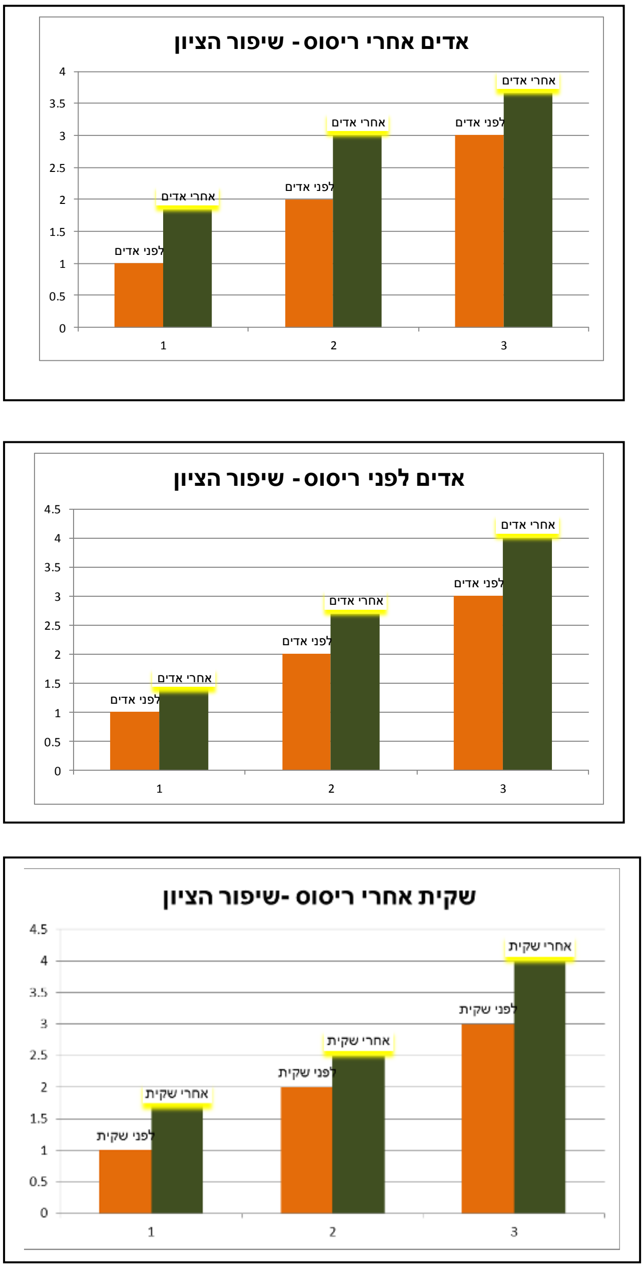
התוצאות השונות בכל יישום של שיטת הגברת הלחות/אמצעי שיפור לאחר ריסוס ה- PDT מוצגות תחילה מול התוצאות לאחר ריסוס ה- PDT ללא אמצעי שיפור. ה -PDT ללא השיפור בשלבים השונים מהווה בעצם את "מישור הייחוס" כך שבהשוואה אליו אנו מנטרלים את ההבדלים בגורמים השונים, סביבתיים (לחות האויר, הטמפרטורה הסביבתית וכד') ואינדיבידואלים של האדם המחזיק את הנשק (חוזק האחיזה, רמת הזעה וכד'), בין השלבים השונים של הניסוי.

בניסוי הסתמכנו על ההנחה ששתי כפות הידיים מגיבות באופן זהה, כך יכלנו להשוות בין שיפור התגובה באמצעות חשיפה לאדים אחרי ריסוס ב - PDT לבין שיפור התגובה באמצעות חשיפה לאדים לפני הריסוס.

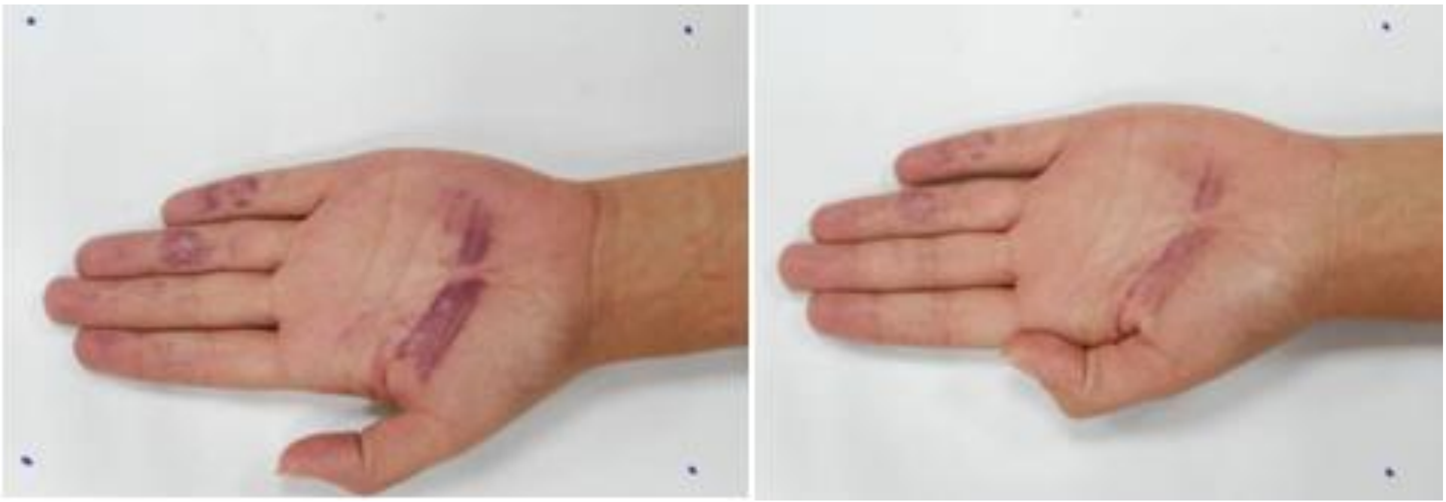
לאחר הצגת התוצאות, מוצגות מספר תמונות להמחשת ההבדלים בצורה ויזואלית בין המקרים השונים (תצלומים 4,5,6).



איור 3- התפלגות שיפור הציון



איור 4 - שיפור הציון



אחרי ריסוס

אחרי שיפור- שקית

תצלום 4 - שיפור התגובה מתנדב א'

אחרי ריסוס

אחרי שיפור- אדים

תצלום 5 - שיפור התגובה מתנדב ב'

אחרי ריסוס אחרי שיפור- אדים

תצלום 6 - שיפור התגובה מתנדב ג'

סיכום ודיון

חוק בסיסי אשר הוא האורים ותומים של מדע הזיהוי הפלילי, הינו "חוק המגע של לוקארד". חוק זה טוען כי "כל מגע משאיר עקבות" – "Every contact leaves a trace". למשל, כאשר אוחז אדם בנשק או בכלי פריצה העשוי ברזל, שיירי ברזל מיקרוסקופים –ועל כן בלתי נראים לעין- עוברים מכלי הנשק אל היד. מטרת החוקר הפלילי -הן במסגרת חקר הפשע האזרחי והן במסגרת חקר פיגועי טרור- הינה למצוא שיטות שיסייעו בידו לבסס שהמגע "יד-כלי נשק" אכן התרחש.

לעזרתם של חוקרי תחום הזיהוי הפלילי נחלצת הכימיה. מחקרים אקדמים בתחום הכימיה הובילו לפיתוח שיטה אשר מהווה כיום בסיס לגילוי שיירי ברזל על ידיהם של חשודים: בדיקת ה"פרופרינט" המכונה גם "פרוטרייס" (פרום- בלטינית- ברזל)

על פי נסיונם של חוקרי מעבדות הזיהוי הפלילי, קיימים מקרים רבים בהם לא מתקבלת תגובת צבע או שמתקבלת תגובת צבע חלשה מאוד, בעוד שידוע בוודאות כי הייתה אחיזה של כלי נשק סמוך לבדיקה. סיבות שונות יכולות לגרום לכך, למשל כמות קטנה של תחמוצת ברזל שעוברת לכף היד או הזמינות הנמוכה של יוני הברזל לריאגנט PDT. בעוד שעל כמות תחמוצת הברזל שעובר מכלי הנשק לכף היד אין לנו שליטה, יש סבירות שנוכל להעלות את זמינות יוני הברזל לריאגנט.

מטרת המחקר שלנו היא לשפר באופן ניכר את השיטה לגילוי סימני אחזקה של כלי נשק על ידיים של חשודים. שאלת המחקר הראשונית הייתה כיצד ניתן לשפר את זמינות יוני הברזל שעברו אל כף היד לריאגנט ה- PDT.

בניסויים מקדימים לעבודה זו נמצא כי קיימות שתי קבוצות של גורמים המשפיעים על טיב הסימן המתקבל: גורמים אנושיים וגורמים סביבתיים. בין הגורמים האנושיים נמנים כמות ההזעה של החשוד, הרכב הזיעה, משך וחוזק הלפיתה, ומין החשוד. בין הגורמים

הסביבתיים נמנים טמפרטורת היד, האם החשוד שטף את ידיו לאחר לפיתת הכלי, והזמן שעבר בין לפיתת הכלי ועד לריסוס יד החשוד בתרסיס.

תגובת צבע המתקבלת לאחר ריסוס כף היד בתרסיס הריאגנט "פרופרינט", מראה לנו כי ישנם יוני ברזל זמינים, זאת למרות שברור שיש ירידה של הזמינות מרגע הלפיתה ועד הריסוס. בשלב זה אנו לא יודעים בודאות כיצד הזמינות קטנה אך בכל זאת אנו שואלים כיצד להגדיל אותה.

תופעת הירידה בזמינות יכולה להיות מוסברת על ידי כך שיוני הברזל אשר עוברים מהכלי אל היד, יוצרים קשר כימי עם חלבוני העור ולכן הם אינם זמינים ליצור קשר כימי עם ה - PDT. תופעה זו טרם תוארה בספרות המקצועית. לגבי ניקל למשל, מופיע בספרות כי הוא מגיב עם חלבוני העור ויוצר קשר. זוהי הסיבה לתופעת האלרגיה אצל אנשים העונדים שעונים עם רצועת ניקל. מנגנון נוסף לירידה בזמינות יכול להיות חלחול יוני הברזל דרך העור[19,20,21].

בהסתמך על ההנחה כי אכן קיים קשר בין יוני הברזל לחלבוני העור, הוצעו בעבודה הנוכחית טכניקות לשיחרור יוני הברזל מהקומפלקס בכדי על מנת להגדיל את את זמינותם לריאגנט ה -PDT. מצאנו כי על ידי הגברת הלחות ניתן לשחרר את הקשר ולפיכך להגדיל את כמות יוני הברזל הזמינים. בחנו שתי חלופות להגברת הלחות על פני היד, האחת על ידי אדים והשנייה הזעה מוגברת על ידי הכנסת כף היד לתוך שקית פלסטיק (פוליאתילן). שתי החלופות נבחנו לפני ואחרי ריסוס כף היד בתרסיס ה"פרופרינט".

אדי המים וההזעה המוגברת מבקעים ככל הנראה את הקשר בין יוני הברזל וחלבוני העור ובכך מגדילים את זמינות הברזל לריאגנט ה –PDT.

ההסבר לכך שהתוצאות טובות יותר כאשר מפעילים את השיטה לאחר הריסוס בריאגנט ה - PDT ולא לפניו טמון בכך שאם מיישמים את השיטה לאחר הריסוס, ברגע שהקשר נבקע, יוני הברזל פוגשים מייד בריאגנט, שכבר נמצא בעור. במקרה שמיישמים את השיטה לפני הריסוס אז הקשר בין יוני הברזל לחלבונים נשבר, אך יוני הברזל יכולים לחזור ולהיקשר לחלבוני העור מיד לפני הריסוס. ישנו צורך לבצע מחקר מעמיק שיאשש הסבר זה.

בעבודה ראינו כי הגברת הלחות באמצעות אדים משחררת בצורה יעילה יותר את הברזל מאשר באמצעות הזעה מוגברת. חשיפה לאדים אחרי ריסוס הניבה שיפור אצל 76% מהמשתתפים, גבוה יותר משאר השיטות (איור 7).

חשוב לציין שיתרון חשוב של השיטה הוא שהטכניקה ניתנת לביצוע באופן מהיר, נוחה לשימוש, והפעלתה אינה דורשת ידע טכני רב. מאפיינים אלו הם בעלי חשיבות גדולה במערך בדיקות השדה של המשטרה, שם "מהירות הוא שם המשחק" [22] (יש צורך בטיפול מיידי בראיות היות והסימנים מתכלים במהירות), וטכניקות הבדיקה נעשות על ידי שוטרים שאינם מדענים.

כיום, לאחר סיום המחקר ופירסומו בבטאון המדעי של מדע פורנסי [23], השיטה המשופרת - שימוש באדי מים חמים לאחר הריסוס בתרסיס, נמצאת כבר בשימוש מבצעי של משטרת ישראל.

כיום, אנו מעוניינים להעמיק את הבנתנו בתהליכים הכימיים המעורבים בזמינות יוני הברזל (כגון אישוש ההנחה כי יוני הברזל העוברים אל היד בעת לפיתת כלי ברזל, אכן נקשרים

לחלבונים של העור; אישוש הטענה כי המנגנון המתרחש בעת הפעלת השיטות לשיפור הסימן המתקבל אשר הוצעו במחקר זה, גורם לביקוע הקשר בין יוני הברזל לחלבוני העור וכך יוני הברזל זמינים יותר ליצירת קומפלקס עם ריאגנט ה-PDT), על מנת להמשיך להציע שיטות לשיפור גילוי סימנים של אחזקת נשק, כלי פריצה, ורימוני רסס בתקווה לתרום תרומה משמעותית באספקת ראיות משפטיות במקרים בו אדם נחשד בביצוע פשע אזרחי אלים/אקט של טרור נגד תושבי מדינת ישראל.

רשימת מקורות

(1) J.I. Thornton, D.A. Stoney, Improved ferrous metal detection reagent, J. Forensic Sci. 40 (6) (1995) 1082-1085

(2) A. Leifer, Y. Avissar, S.Berger, H. Wax, Y. Donchin, J. Almog ,Detection of firearm imprints on the hands of suspects: Effectiveness of PDT reaction. J. Forensic Sci. 46 (2001) 1442-1446.

(3) C.W. Lee, The detection of iron traces on hands by ferrozine sprays: a report on the sensitivity and interference of themethod and recommended procedure in forensic science investigation, J. Forensic Sci. 31 (1986) 920-930

(4) J. Almog, A. Hirshfeld, B. Glattstein, J.Sterling, Z. Goren Chromogenic reagents for iron (II): studies in the 1,2,4-triazine series. Anal. Chim. Acta 322 (1996) 203-208.

(5) A. Olejniczak, A.W. Cyganiuk, J.P. Lukaszewicz, 1,2,4-triazine-based chromogenic reagents for the detection of microtraces of various metals left on humen skin, J. Forensic Sci. 55 (3) (2010) 747-752

(6) Y.Y. Avissar, A.E Sagiv, D. Mandler, J. Almog, Identification of firearms handling by the $[Fe(PDT)_3]^{+2}$ complex: chemical and time-dependent factors, Talanta 67 (2) (2005) 328-333

(7) פיטר אטקינס ולורטה ג'ונס, "כימיה כללית" כרך ב' פרק 16. הוצאת "האוניברסיטה הפתוחה", 2008.

(10) עמנואל מנזורולה, "עקרונות הכימיה" כרך ב' פרק 18. הוצאת "המרכז לחינוך טכנולוגי חולון", 1991.

(11) פיטר אטקינס ולורטה ג'ונס, "כימיה כללית" כרך ב' פרק 10. הוצאת "האוניברסיטה הפתוחה", 2008.

(12) O. Dalby, D. Butler, J.W. Birkett, Analysis of gunshot residue and associated materials – a review. J. Forensic Sci. 55 (2010) 924-943.

(13) F.S Romolo, P. Margot, Identification of gunshot residue: a critical review, Forensic Sci. Int 119 (2001) 195-211.

(14) A. Zeichner, N. Levin, Collection efficiency of gunshot residue (GSR) particles from hair and hands using adhesive tape. J. Forensic Sci. 38 (3) (1993) 571-584.

(15) A. Zeichner, N. Levin, Casework experience of GSR detection in Israel on samples from hands, hair, and clothing using an autosearch SEM/EDX system. J. Forensic Sci. 40 (6) (1995) 1082-1085.

(16) B. Glattstein, L. Nedivi, J.Almog, Detection of firearms imprints on hands by the ferrotrace spray: Profiles of some common weapons, J. Forensic Identification 48 (3) (1998) 257-272.

(17) A. Leifer, H. Wax, J. Almog, Who held the gun, decipherment of suicide-homeicide cases using the PDT reagent, J. Forensic Identification 51 (2001) 346-360.

(18) Y.Y. Avissar, A.E. Sagiv, D. Mandler, J. Almog, Identification of firearms holders by the $[Fe(PDT)_3]^{+2}$ complex. Quantitative determination of iron transfer to the hand and its dependence on palmar moisture levels. J. Forensic Sci. 49 (6) (2004) 1215-1219.

(19) J.J. Hostynek, R.S Hinz, C.R. Lorence, M. Price, R.H Guy, metals and the Skin, Critical Reviews in Toxicology, 23, CRC Press, London, 1993, 171-235.

(20) A.B.G. Lansdown, Pysiological and toxicological changes in the skin resulting from the reaction and interaction of metal ions, Critical Reviews in Toxicology, 25, CRC Press, London, 1995 397-462.

(21) G.C.F. Clark, D.F. Williams, the effect of proteins on metallic corrosion, J. Biomed. Mater. Res. 16 (1982) 125-134.

(22) J. Almog. Forensic science does not start in the lab. The concept of diagnostic field tests. J. Forensic. Sci. 51(6) (2006) 1228-1234.

(23) J. Almog, K.L. Bar-Or, A. Leifer, Y. Delbar, Y. Harush Brosh, Detection of recent holding of firearms: Improving the sensitivity of the PDT test". Forensic Sci. Int. 241 (2014) 55-59.

נספחים

מצרפת (סרוק) את המאמר המדעי בו התפרסמו תוצאות עבודה זו.

Forensic Science International 241 (2014) 55–59

Contents lists available at ScienceDirect

Forensic Science International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/forsciint

Technical note

Detection of recent holding of firearms: Improving the sensitivity of the PDT test

Joseph Almog [a,*], Karni L. Bar-Or [b], Amihud Leifer [c], Yair Delbar [c], Yinon Harush-Brosh [c]

[a] Casali Center for Applied Chemistry, Institute of Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 91904, Israel
[b] Herzliya Hebrew Gymnasium, Tel Aviv, Israel
[c] Division of Identification and Forensic Science (DIFS), Israel Police HQ, Jerusalem, Israel

ARTICLE INFO

Article history:
Received 9 March 2014
Received in revised form 25 April 2014
Accepted 29 April 2014
Available online 9 May 2014

Keywords:
Pyridyldiphenyl triazine (PDT)
Firearms
Iron complexation
Trace metal detection test (TMDT)
Palmar sweat
Ferrotrace™

ABSTRACT

Despite the significant improvement of the PDT test for detecting recent contact with firearms, there are still many occasions in which the modified reagent (Ferrotrace™) shows insufficient sensitivity. Two techniques have been devised and tested for the enhancement of the sensitivity of this process: exposure to water vapors and accelerated sweating. Exposure of the hand to water vapors after spraying with the reagent significantly improved the quality of the colored impressions. The average increase was by 1 quality-grade (on an arbitrary scale of 4 grades). The technique is very simple and does not require any particular skill or equipment. Mechanistic aspects of the process are also discussed.

1. Introduction

In the investigation of crimes involving the use of firearms, the forensic scientist is often asked to demonstrate a link between a suspect and a weapon. The crucial question "Who held the gun?" (Sometimes, particularly in search for terrorists, the question is: "Who held a gun?") is investigated by two main techniques. One method is testing of gunshot residue (GSR), and the second is trace metal detection test (TMDT). The gunshot residue method [1,2] relies on the analysis of particles – following compositional criteria, morphology and size, collected from shooting suspects.

Subsequent to the collection of residues (via an adhesive tape from the suspect's hands, clothing, hair, etc.), the particles are analyzed using scanning electron microscope to see if they contain the characteristic chemical compositions of firing products. If these chemicals are found, this is good evidence that the person has either fired a gun or has been in proximity to someone who discharged the weapon.

Notably, the GSR technique suffers from several disadvantages [3,4]. The presence of GSR particles on a particular person does not necessarily prove that he was the one who fired the weapon. Additionally, barium and antimony can also be found in firecrackers, paint, and some industrial settings. Finding these elements on someone's hands does not prove that they fired a gun, or even that they handled a gun. Furthermore, gunshot residues are emitted within a range of a few meters; hence they can be detected on people (not necessarily the shooter) who were in the vicinity of the firing. While the presence of GSR does not prove someone did fire a gun, the absence of GSR does not prove that they did not. Several factors are involved in the dislodgement of GSR particles off the skin: normal human movement, weather (including wind), sweating skin, dry skin, washing.

Above all, GSR analysis proves to be an expensive and time consuming technique, and the presence/absence of GSR particles on a particular person, often does not resolve the question of "Who held the gun?"

A different method of linking between suspect and weapon, denoted as the Ferroprint™ or Ferrotrace™ test, is based on the development of invisible iron impressions on the hand of the suspect [5–7]. While handling a weapon, minute amounts of iron are transferred from the surface of the weapon to the skin of the "handler" via perspiration. The Ferrotrace™ technique involves spraying the subject's hand with a trace metal detection reagent: 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4,-triazine, (PDT, Fig. 1). PDT is a highly sensitive reagent for Fe(II), immediately producing with it a magenta-colored complex. Since the iron residues on the skin surface are readily oxidized to Fe(III), the Ferrotrace contains also a reducing agent (ascorbic acid) for converting the Fe(III) ions to

* Corresponding author. Tel.: +972 2 6584558; fax: +972 2 6528250.
E-mail address: almog@mail.huji.ac.il (J. Almog).

http://dx.doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.04.041
0379-0738/

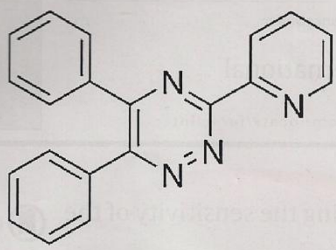


Fig. 1. Pyridyl diphenyltriazine (PDT).

Fig. 2. A sawn butt of a Star BS handgun.

Fe(II). The shape of the developed marks may indicate the type of firearm used or, in shooting incidents, even the way it was held by the shooter [8,9]. Finally, unlike GSR particles, which are merely lying on the surface of the skin and may fall rather quickly due to their density, iron traces which are transferred to the hand appear to be absorbed into the skin and are not easily removed [10].

Despite the simplicity and efficiency of the PDT technique, there are still too many occasions in which the reagent shows insufficient sensitivity. If only very little iron has migrated to the palm (as in the case of a loose grip or "poor iron acceptors" [11]), or if the test is carried out a long time after the contact, no visible impressions will develop. Obviously, the forensic investigator has no control over the parameters relating to the contact, such as the handler's physiology, the length or strength of the grip. A few years ago, in an attempt to enhance the sensitivity of the test, more than a dozen analogues of PDT have been synthesized and tested [12,13]. In solution, 8 of them exhibited higher sensitivity to Fe(II) than the parent compound. The gain, however, was insufficient (not more than 50% increase in color intensity) to justify the use of these non-commercial compounds as practical reagents [12]. The alternative route to improving the technique is trying to maximize the availability of whatever amount of iron which has migrated from the weapon to the hand. This was done in the present study. Two techniques were tried for releasing the iron from the assumed complexes: exposure to water vapors and accelerated perspiration. Each technique was tried before and after spraying with Ferrotrace™.

2. Experimental

2.1. Materials

A sawn butt of a Star BS handgun was used throughout the study (Fig. 2). Ferrotrace™ spray cans, containing the PDT reagent in acetone–methanol solution, containing also ascorbic acid as reducing agent and dimethyl ether (DME) as propellant, were purchased from Mistral (Mistral Security Inc., Bethesda, MD 20,814, USA). A boiling kettle served as the source of water vapors. Transparent polyethylene supermarket bags were used in the accelerated sweating experiments.

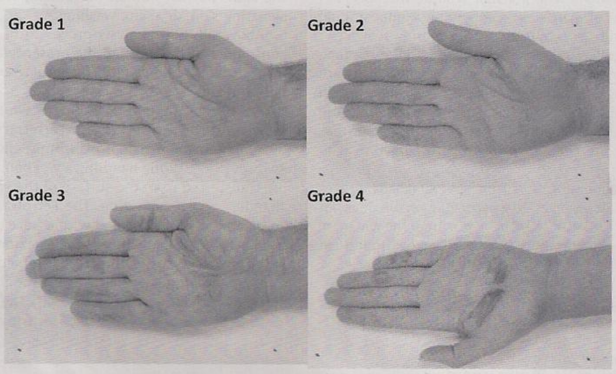


Fig. 3. Grade demonstration from 1 (weakest) to 4 (most intense).

2.2. Method

26 volunteers, 13 males and 13 females, participated in this study. The handgun's butt was held by each person for 1 min in each hand. The butt was wiped with paper towel between contacts. After holding the weapon, the volunteers returned to their regular office work but did not wash their hands. Two days have passed between consecutive series of experiments (Experiments 1 and 2).

2.2.1. Experiment 1: exposure to water vapor (before or after Ferrotrace™)

45 min after the contact, the hands were treated as follows: The right hand was sprayed with Ferrotrace™, and the developed impressions were photographed after 2 min. The hand was then exposed to hot water vapor by holding it for 10 s 15 cm above a boiling kettle. The impressions were photographed again after 2 min. The left hand was exposed first to hot water vapors and then sprayed with Ferrotrace™. The impressions were photographed after 2 min. The quality of the marks was assessed after each stage independently by 3 senior crime-scene officers on a 4-grade scale, based on color intensity and details observed by naked eyes. Grade 1 was given to very faint marks, with no visible details, and grade 4 – to very intense marks, which could clearly be associated with the weapon (Fig. 3). In no case were there differences of more than 1 quality unit for the same mark between the experts. The final score (see Section 3) for each mark was an average value of the three experts' scores (Fig. 4).

2.2.2. Experiment 2: accelerated sweating (before or after Ferrotrace™)

Contact with the weapon was done as described in Experiment 1. After 45 min, the right hands were sprayed with Ferrotrace™ and the impressions photographed after 2 min. The hands were then wrapped in polythene supermarket bags that were fastened around the wrist with a rubber band. The bags were removed after 40 min (shorter periods were insufficient to improve the marks significantly) and the marks were photographed again. The left hands were wrapped with the polythene bags for 40 min prior to spraying with the Ferrotrace™. The impressions were examined and scored after each stage, as in Experiment 1.

3. Results

Both enhancement techniques, exposure to water vapor and accelerated sweating, considerably improved the quality of the obtained marks.

Their application after spraying with the reagent was more effective than if they had been applied prior to the reagent (Scheme 1). The least effective of the four was wrapping the hand in the plastic bag prior to spraying with the reagent, hence, these results are not presented.

In general, application of water vapors resulted in a more consistent and with higher degree of improvement than accelerated sweating. The process is also much shorter.

Sequential application of both techniques did not improve the marks further. Statistical calculations show that on the average, in those cases where improvement had been noticed, it was by ca. 1 grade, namely from grade 1 to 2 and from 2 to 3. In several cases a 2 grade enhancement was observed, from 1 to 3 and from 2 to 4 (Scheme 2).

4. Discussion

Many analytical and particularly forensic techniques perform very well under controlled laboratory conditions, but are much

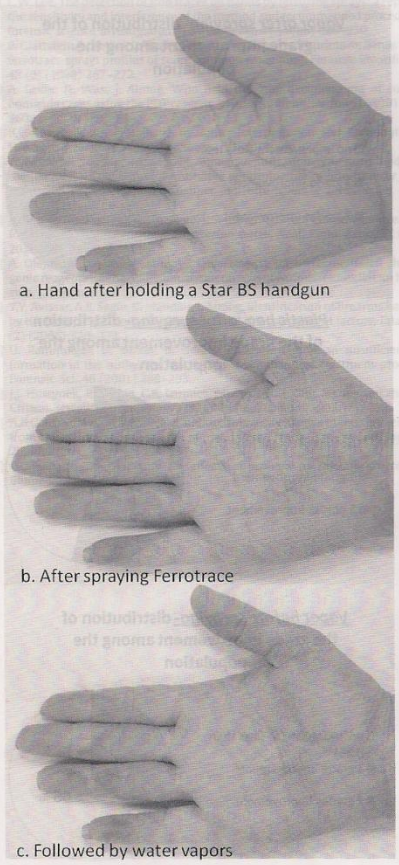
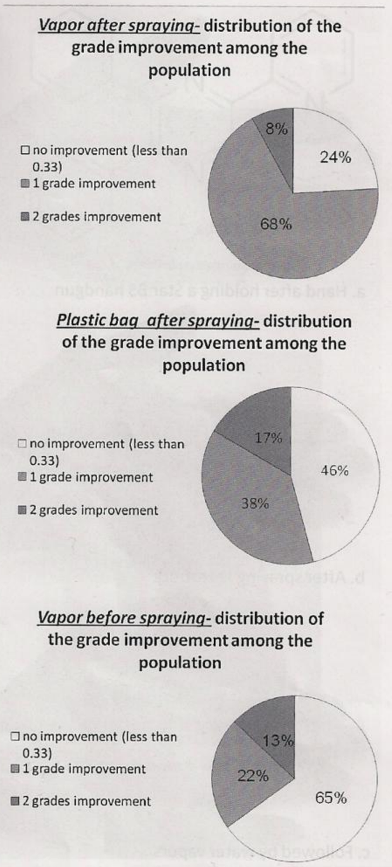
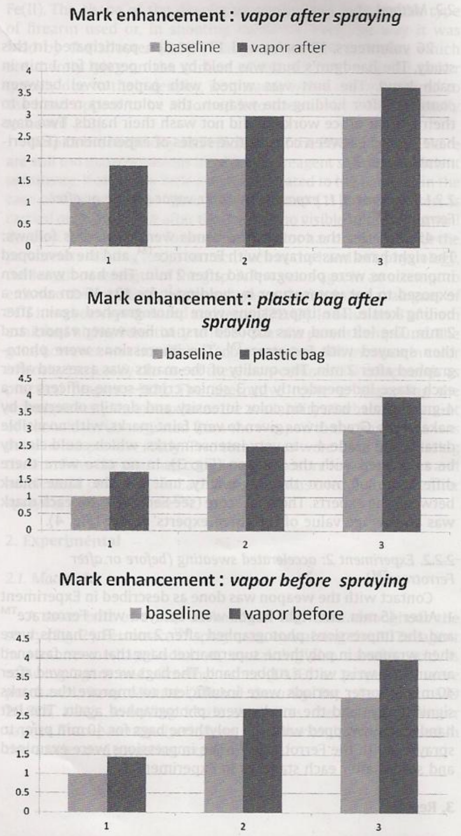


Fig. 4. The effect of water vapors after spraying with Ferrotrace™.

less impressive in actual cases. In forensic work the main reasons are low levels of the analyte, which are below the sensitivity threshold of the method, e.g., failure to visualize faint latent fingermarks; low availability of the analyte, which may be present in sufficient amounts, but is chemically bound to a matrix or physically protected by the environment, e.g., detection of metabolites which must be hydrolyzed first, or penetration of material into porous substances [15]. Both situations may prevail in the application of Ferrotrace™ for mapping iron impressions on the palm. On one hand, the amounts of iron which migrate to the palm may be extremely small (the "poor iron acceptors" [14]), depending strongly on the moisture levels on the skin [11]. On the other hand, the availability of the iron for complexation with the PDT decreases with time [7,14], a phenomenon which can be explained by iron chelation with skin proteins or, perhaps, by iron permeation through the skin [10,14]. The final mark is the outcome of



Scheme 1. Improvement distribution of the enhancement techniques before and after spraying (for plastic bags, only after).



Scheme 2. Average mark enhancement by the different techniques for initial marks between 1 and 3.

competing reactions over the iron between PDT and the skin proteins. The goal of this project was to find an accessible technique for releasing the bound iron, in order to increase its availability for the reaction with PDT. Although we could not find direct evidence for complex formation with skin proteins, it was reported that subcutaneously injected iron is cleared mostly by transferrin, a blood glycoprotein, with a half-life of about 24 h [16]. Iron compounds that penetrate and bind to epidermal cells are lost through natural desquamation [17]. Clark and Williams, who studied the influence of proteins on the corrosion of stainless steels, concluded that proteins can act as complexing agents for dissolved metal ions [18]. We assume that this complexation is the process responsible for the decrease over time of the amounts of available iron and, hence, the adverse effect on the Ferrotrace™ reaction. This mechanism would provide a feasible explanation to the observed order of improvement: (i) water vapors after spraying (ii) accelerated sweating after spraying (iii) water vapors before spraying (iv) accelerated sweating before spraying. The hot water vapors apparently cleave iron–protein bonds thus increasing the amount of iron ions which are available to produce the magenta complex with PDT. The reagent which contains also the reducing agent immediately reduces the released iron to the divalent form which reacts readily with the PDT that is already on the skin, to form the colored complex. If the water vapors or the plastic bag are applied prior to the reagent, the released iron may re-combine with the proteins before the PDT is applied thus decreasing the effectiveness of the process. Accelerated sweating apparently releases the iron less efficiently than water vapors. Noteworthy, the positive results of the accelerated sweating experiments stand in sharp contrast to the recent warning against placing the hands in plastic bags, which "spread the marks over the entire hand, leaving the results meaningless" [10].

5. Conclusion

In practice, the investigator is interested in getting primarily a meaningful impression, which may indicate recent contact with a firearm. As can be seen from the improvement-distribution graph (Scheme 1), applying water vapor after spraying with PDT improves ca. 76% of the initial marks, considerably more than the other two variations. We, therefore, recommend optimizing the PDT technique by exposing the subjects' hands to water vapor after spraying with the reagent. The modified technique has been already implemented in the work of the Israel Police mobile laboratories for serious crime scenes.

References

[1] O. Dalby, D. Butler, J.W. Birkett, Analysis of gunshot residue and associated materials – a review, J. Forensic Sci. 55 (2010) 924–943.

[2] F.S. Romolo, P. Margot, Identification of gunshot residue: a critical review, Forensic Sci. Int. 119 (2001) 195–211.

[3] A. Zeichner, N. Levin, Collection efficiency of gunshot residue (GSR) particles from hair and hands using adhesive tape, J. Forensic Sci. 38 (3) (1993) 571–584.

[4] A. Zeichner, N. Levin, Casework experience of GSR detection in Israel on samples from hands, hair, and clothing using an autosearch SEM/EDX system, J. Forensic Sci. 40 (6) (1995) 1082–1085.

[5] J.I. Thornton, D.A. Stoney, Improved ferrous metal detection reagent, J. Forensic Sci. 22 (1977) 739–741.

[6] A. Leifer, Y. Avissar, S. Berger, H. Wax, Y. Donchin, J. Almog, Detection of firearm imprints on the hands of suspects: effectiveness of the PDT reaction, J. Forensic Sci. 46 (2001) 1442–1446.

[7] C.W. Lee, The detection of iron traces on hands by ferrozine sprays: a report on the sensitivity and interference of the method and recommended procedure in forensic science investigation, J. Forensic Sci. 31 (1986) 920–930.

[8] B. Glattstein, L. Nedivi, J. Almog, Detection of firearms imprints on hands by the ferrotrace spray: profiles of some common weapons, J. Forensic Identification 48 (3) (1998) 257–272.

[9] A. Leifer, H. Wax, J. Almog, Who held the gun, decipherment of suicide–homicide cases using the PDT reagent, J. Forensic Identification 51 (2001) 346–360.

[10] B.J. Heard, Forensic Ballistics in Court: Interpretation and Presentation of Firearms Evidence, Wiley, Chichester, UK, 2013, pp. p279.

[11] Y. Avissar, A. Sagiv, D. Mandler, J.J. Almog, Identification of firearms holders by the $[Fe(PDT)_3]^{2+}$ complex. Quantitative determination of iron transfer to the hand and its dependence on palmar moisture levels, J. Forensic Sci. 49 (6) (2004) 1215–1219.

[12] J. Almog, A. Hirshfeld, B. Glattstein, J. Sterling, Z. Goren, Chromogenic reagents for iron (II): studies in the 1,2,4-triazine series, Anal. Chim. Acta 322 (1996) 203–208.

[13] A. Olejniczak, A.W. Cyganiuk, J.P. Lukaszewicz, 1,2,4-triazine-based chromogenic reagents for the detection of microtraces of various metals left on human skin, J. Forensic Sci. 55 (3) (2010) 747–752.

[14] Y.Y. Avissar, A.E. Sagiv, D. Mandler, J. Almog, Identification of firearms handling by the $[Fe(PDT)_3]^{2+}$ complex: chemical and time-dependent factors, Talanta 67 (2) (2005) 328–333.

[15] U. Ramminger, U. Nickel, B. Geide, Enhancement of an insufficient dye formation in the ninhydrin reaction by a suitable post treatment process, J. Forensic Sci. 46 (2001) 288–293.

[16] J.J. Hostynek, R.S. Hinz, C.R. Lorence, M. Price, R.H. Guy, Metals and the Skin, Critical Reviews in Toxicology, 23, CRC Press, London, 1993 171–235.

[17] A.B.G. Lansdown, Physiological and toxicological changes in the skin resulting from the action and interaction of metal ions, Critical Reviews in Toxicology, 25, CRC Press, London, 1995 397–462.

[18] G.C.F. Clark, D.F. Williams, The effects of proteins on metallic corrosion, J. Biomed. Mater. Res. 16 (1982) 125–134.