



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

DETERMINACIÓN DE Pb, Ba y Sb POR ICP-MS
EN PERSONAS QUE EFECTUARON O NO
UN DISPARO CON ARMA DE FUEGO.

T É S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA
P R E S E N T A :
MAGNOLIA CABRERA AMARO

ASESORA:
DRA. ALMA LUISA REVILLA VÁZQUEZ

COASESORES:
IQ. JORGE MORALES SÁNCHEZ
Q. MIGUEL ÁNGEL DELGADILLO GONZÁLEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE
EXAMENES PROFESIONALES

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos
comunicar a usted que revisamos la Tesis :

Determinación de Pb, Ba y Sb por ICP-MS en personas que
efectuaron o no un disparo con arma de fuego.

que presenta la pasante: Magnolia Cabrera Amaro
con número de cuenta: 09715768-9 para obtener el título de :
Química Farmacéutica Bióloga

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en
el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 01 de Octubre de 2007.

PRESIDENTE	<u>QFB. Delia Reyes Jaramillo</u>	<u><i>Delia Reyes</i></u>
VOCAL	<u>IA. Natividad Venegas Herrera</u>	<u><i>Natividad Venegas</i></u>
SECRETARIO	<u>Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez</u>	<u><i>Alma Luisa Revilla</i></u>
PRIMER SUPLENTE	<u>MC. Ofelia Vega Vázquez</u>	<u><i>Ofelia Vega</i></u>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q. Sonia Rincón Arce</u>	<u><i>Sonia Rincón</i></u>

La presente Tesis fue realizada en el Laboratorio de Química del Laboratorio Nacional de Servicios Criminalísticos de la Dirección General de Coordinación de Servicios Periciales de la Procuraduría General de la República, bajo la dirección y asesoría del IQ. Jorge Morales Sánchez y del Q. Miguel Ángel Delgadillo González.

AGRADECIMIENTOS

A la **Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez**, mi asesora de Tesis, por la ayuda y apoyo brindado para el desarrollo de ésta, por sus atenciones y procuración por los alumnos.

A mis asesores externos: **IQ. Jorge Morales Sánchez** y **Q. Miguel Á. Delgadillo González**, por compartir la inquietud del desarrollo de esta Tesis, por cobijarme con su sabiduría, por su comprensión, apoyo, paciencia, pero sobre todo por haberme brindado su amistad. Este trabajo también es suyo.

A la **QFI. Sara Mónica Medina Alegría**, Directora Ejecutiva de Laboratorios, del Laboratorio Nacional de Servicios Criminalísticos de Servicios Periciales de la Procuraduría General de la República, por brindarme las facilidades para llevar a cabo el presente trabajo de Tesis.

Al **QFB. Gildardo Cruz Velasco**, Director General; **QFB. Isabel Pérez Torres**, Subdirectora; **QFB. Marco Antonio Vela Tapia**, Jefe de Departamento, del Laboratorio de Química, por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo de tesis, por su colaboración, apoyo, confianza y atenciones.

A todos y cada uno de los Peritos Químicos que de alguna manera me han apoyado, brindado su amistad, consejo y compartido sus experiencias.

A mis sinodales, las profesoras: **Delia Reyes**, **Natividad Venegas**, **Ofelia Vega** y **Sonia Rincón** por su colaboración y apoyo a la terminación del presente trabajo.

A la **UNAM** y a la **FES Cuautitlán** por darme la oportunidad de formar parte de la máxima casa de estudios y cumplir mi sueño de llegar a ser profesionista.

A **Dios**, por darme la oportunidad de una vida y una familia, por bendecirme día con día y permitirme culminar una etapa importante en mi vida.

A mis padres: **Enrique y Catalina**, por su amor, comprensión, apoyo, por estar siempre a mi lado, ser los pilares de mi crecimiento, guiarme en cada paso que doy, proveer cada una de mis necesidades, por consentirme. Toda la vida estaré agradecida, los amo.

A mis hermanos: **Juan y Magali**, por todos los años llenos de diversas emociones, creer en mi, ser mis amigos, por su ejemplo y por darme los cuidados como si fueran mis padres, por ser los hermanos más consentidores del mundo. Siempre estaremos juntos, los quiero mucho.

A **Raúl, Emma, Hugo, Nayely y Miguel**: por ser los mejores amigos y confidentes que he tenido, por tantos y cada uno de los momentos compartidos, por su cariño, comprensión y sobre todo paciencia, por ser mi segunda familia. Nunca los voy a olvidar, los quiero mucho.

A **Luis Martín, Xochitl, Pedro, Mashenka, Selene, Amilcar, Ernesto, Rodrigo, Carmen, Lucía, Misael, Ricardo**: por formar parte de las personas que me han apoyado y brindado su amistad durante mi estancia en la Universidad y aún después.

Al **Biól. Arturo Cortés R.**, al **M. en C. Ernesto Bernal M.** y a **Luis Alberto Suárez**, por su apoyo en el desarrollo de esta Tesis y por su amistad.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	
1. Objetivo General	3
2. Objetivos Particulares	3
ANTECEDENTES	
1. ARMAS DE FUEGO	4
2. CARTUCHOS	4
2.1. Componentes	
2.1.1. Bala (proyectil)	5
2.1.2. Casquillo (vainas)	6
2.1.3. Iniciador (primer o fulminante)	8
2.1.4. Carga de proyección (pólvora)	9
2.1.4.1. Pólvora negra	9
2.1.4.2. Pólvora sin humo	9
2.1.4.3. Aditivos	9
3. EVENTOS OCURRIDOS AL DISPARAR UN ARMA	11
3.1. Fenómeno Balístico	12
4. RESIDUOS DE DISPARO DE ARMA DE FUEGO	13
4.1. Residuos anteriores	13
4.2. Residuos posteriores	14
5. METODOS ANALÍTICOS APLICADOS A DISPAROS POR ARMA DE FUEGO	18
5.1. Pruebas Químicas	18

5.1.1. Prueba de la parafina	18
5.1.2. Prueba de Griess	19
5.1.3. Prueba de Walker	20
5.1.4. Prueba de Harrison y Gilroy	20
5.1.5. Rodizonato de sodio	21
5.2. Análisis Instrumental	23
5.2.1. Análisis por Activación de Neutrones	23
5.2.2. Espectrofotometría de Absorción Atómica	23
5.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido	24
5.2.4. Plasma Acoplado Inductivamente con Espectrómetro de Masas	26
5.3. Otras técnicas complementarias	26
5.3.1. Cromatografía en Capa Fina	26
5.3.2. Electroforesis Capilar	26
6. MÉTODOS DE TOMA DE MUESTRA	27
6.1. Frotamiento	27
6.2. Levantamiento por vacío	28
6.3. Levantamiento con cinta adhesiva	28
7. PLASMA POR ACOPLAMIENTO INDUCTIVO CON ESPECTRÓMETRO DE MASAS (ICP- MS)	29
7.1. Introducción	30
7.1.2. Historia	30
7.1.3. Aplicaciones	31
7.2. Componentes del ICP-MS	31
7.2.1. Introducción de la muestra	31
7.2.1.1. Bomba peristáltica	32
7.2.1.2. Nebulizador	32
7.2.1.2.1. Nebulizador de flujo cruzado	33
7.2.1.3. Cámara de rocío	34
7.2.1.4. Antorchas	34

7.2.2. Plasma (fuente de iones)	35
7.2.2.1. Formación del plasma	36
7.2.3. Interfase	37
7.2.4. Lentes iónicas	39
7.2.5. Espectrómetro de masas	39
7.2.5.1. Analizador de masa tipo cuadrupolo	40
7.2.5.2. Detector	41

PARTE EXPERIMENTAL

1. Detalles experimentales	43
2. Preparación de Curvas de calibración	43
3. Procedimiento para el acondicionamiento de las telas de algodón	44
4. Procedimiento de toma de muestra	45
4.1. Muestras positivas	45
4.2. Muestras negativas	46
5. Procedimiento de extracción de la muestra	47
6. Procedimiento para el análisis del método	48
6.1. Límite Detección del Método	49
6.2. Precisión del Método	49
7. Instrumentación	50

RESULTADOS	52
-------------------------	----

ANÁLISIS DE RESULTADOS	66
-------------------------------------	----

CONCLUSIONES	81
---------------------------	----

ANEXOS	82
---------------------	----

BIBLIOGRAFÍA	85
---------------------------	----

INTRODUCCIÓN

Hoy en día en México, una de las principales causas de muerte de forma violenta se debe a eventos relacionados con el disparo de un arma de fuego. Del 2005 a la fecha se han incrementado en un 100 % los decesos por esta causa, lo cual es una situación preocupante tanto para las autoridades correspondientes como para la sociedad. Una de las principales causas es la proliferación de las armas en la ciudadanía, lo cual resulta muy fácil, ya que no representa gran dificultad conseguir un arma de fuego dentro del mercado ilegal. Tan sólo en los últimos cinco años el tráfico de armas entró en una creciente espiral que le ha permitido al crimen organizado superar ampliamente a las corporaciones policíacas, en cantidad y tipo de armamento.

La mayoría de las armas que se han decomisado están vinculadas a delitos contra la salud, aunque de igual manera se han asegurado armas cortas vinculadas a otros delitos. La Procuraduría General de la República, Secretarías Públicas Estatales y la Secretaria de la Defensa Nacional reportan el mayor número de personas detenidas en posesión de armas de fuego. Sin embargo, si existe algún tipo de delito en el que se encuentre de por medio la presencia de un disparo, la pregunta latente es el determinar si el probable responsable efectivamente realizó el disparo, por lo que es de suma importancia el poder asociarlo con el arma en cuestión y así determinar si es responsable de los hechos, esta situación ha obligado a los laboratorios forenses a poner una atención especial para el análisis de partículas encontradas en los residuos de disparo de arma, referidas como GSR (Gunshot Residue).

En un inicio, para determinar si una persona había disparado un arma de fuego, se emplearon técnicas poco confiables como la prueba de parafina, misma que por su poca especificidad fue desechada. Posteriormente surgió la prueba de rodizonato de sodio, la cual fue más contundente; sin embargo también presenta sus limitantes.

La revolución en el análisis de GSR se dio mediante la introducción de la técnica de Espectrometría Absorción Atómica, misma que ofreció buenos resultados para identificar y cuantificar plomo, bario y antimonio con buenos límites de detección, lo cual se vino a perfeccionar con la Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a Rayos X, en donde se analiza la forma y composición de las partículas GSR.

Recientemente se ha introducido la técnica de Plasma Acoplado Inductivamente con Espectrómetro de Masas (ICP-MS) al ámbito forense. En Europa y Estados Unidos de Norteamérica se esta empezando a utilizar esta herramienta analítica con resultados satisfactorios, es decir, pueden identificarse y cuantificarse residuos inorgánicos, de manera confiable, debido a los bajos límites de detección que presenta, además que reduce el tiempo de análisis, en comparación con anteriores técnicas. En México no existen antecedentes para el análisis de GSR en los ámbitos de procuración de justicia, es por ello que en el cuerpo de la presente tesis se propone como una técnica instrumental que promete grandes beneficios para poder resolver problemas Químico-Legales en nuestro país, relacionados con arma de fuego de manera pronta y expedita.

OBJETIVOS

1. OBJETIVO GENERAL

Determinar las concentraciones de plomo, bario y antimonio, por ICP-MS en personas que efectuaron un disparo con arma de fuego tipo revolver calibre 38 especial, y en personas con diferente actividad laboral, que no han efectuado algún disparo con arma de fuego, a fin de establecer si es posible, un valor de referencia que asegure que una persona ha realizado un disparo.

2. OBJETIVOS PARTICULARES

2.1. Determinar las concentraciones de plomo, bario y antimonio, por ICP-MS, en 20 personas que efectuaron un disparo con arma de fuego tipo revolver calibre especial, en 4 intervalos de tiempo (0, 2, 4, y 6 h), desde el momento del disparo hasta la toma de muestra,

2.2. Determinar las concentraciones de plomo, bario y antimonio, por ICP-MS, como posibles contaminantes, en personas con diferente actividad laboral, como lo son: gasolinero, mecánico, hojalatero, electricista, informática, secretaria y ama de casa.

2.3. Establecer los intervalos de plomo, bario y antimonio, en personas que efectuaron un disparo de arma de fuego, en base a las concentraciones detectadas de los metales.

2.4. Determinar el porcentaje de recuperación de plomo, bario y antimonio, por medio de la técnica de ICP-MS, a fin de asegurar la exactitud del método empleado.

2.5. Evaluar las posibilidades de la técnica de ICP-MS como método alternativo para el análisis de Pb, Ba y Sb.

ANTECEDENTES

1. ARMAS DE FUEGO

Son instrumentos de dimensiones y formas diversas (Fig. 1), destinados a lanzar violentamente ciertos proyectiles aprovechando la fuerza explosiva de los gases que se desprenden al momento de la deflagración* de la pólvora [1].



Figura 1. Partes de armas de fuego cortas: escuadra (izq.) y revólver (der.) [1].

2. CARTUCHOS

Se entiende por cartucho la pieza completa con que se carga toda arma de fuego (Fig. 2). El cartucho, en conjunción con el arma, está diseñado para que la bala salga por el cañón a una determinada velocidad (velocidad inicial 271 a 1036 m/s), y que su trayectoria sea la deseada [1].



Figura 2. Diferentes tipos de cartuchos [25].

* Deflagración: arder una sustancia súbitamente con llama, chispa y sin detonación. [27]

2.1. COMPONENTES. Aunque los cartuchos varían, depende del arma y la utilidad para los que son diseñados, en general se componen de las siguientes partes (Fig. 3):

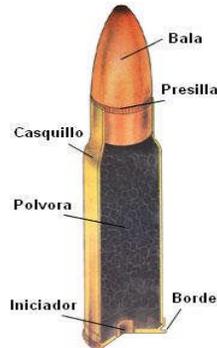


Figura 3. Partes de un cartucho [6].

2.1.1 BALA (PROYECTIL)

Es la masa, generalmente metálica, formada por uno o varios elementos, que es impulsada a través del cañón por la acción de los gases producto de la deflagración de la carga de proyección, y que al abandonar la boca del cañón se denomina proyectil. La bala consta esencialmente de tres partes: punta, cuerpo y base, salvo en el caso de las balas esféricas.

Las balas de un solo elemento pueden ser macizas o huecas y con respecto al material de construcción pueden ser de plomo, latón, cobre, bronce, hierro, aluminio, cuproníquel (aleación de cobre y níquel), de madera, plástico y ocasionalmente de otros materiales [2,3].



Figura 4. Bala hueca (arriba) y bala maciza (abajo) [1].

Las balas de dos elementos son las más usadas actualmente, constan de una camisa y núcleo interior, la camisa puede ser de latón, cobre, cuproníquel y acero latonado, en tanto el núcleo puede ser de plomo, acero o aluminio. A este tipo de bala se le conoce como bala normal o encamisada.

Los fabricantes han realizado una gran cantidad de estudios sobre los materiales a emplear, siendo hoy en forma general el uso del latón 90/10 (90 % de cobre y 10% de zinc). Le sigue el llamado "bimetal", que es una fina capa de acero cubierta, como un sándwich, por dos capas de latón 90/10.

En las balas ordinarias, prácticamente sólo se usa plomo antimonioso. Esto es una aleación de plomo y antimonio, siendo este último de un 2 a un 4% como proporción más usual. Aunque las hay que llegan al 10 y 11 %. Se le añade el antimonio al plomo para que sea más compacto y no se deforme, y para que sea algo más ligero.

En cartuchería especial el núcleo está formado por varios componentes, siendo su forma acorde con el uso que se le dé a la bala. Las perforantes tienen el núcleo de acero o carburo de tungsteno, las trazadoras llevan un compartimiento que va relleno de la sustancia que dejará marcada su trayectoria.

El cartucho, en conjunción con el arma, está diseñado para que la bala salga por el cañón a una determinada velocidad y que su trayectoria sea la deseada. Para las armas de un calibre medio se le suele llamar proyectil, aunque realmente proyectiles son todas las balas. La bala debe de salir por la boca de fuego del cañón sin deformaciones anormales, y manteniéndose en la trayectoria, alcanzar el objetivo [1-3].

2.1.2. CASQUILLO (VAINA)

Es parte constitutiva del cartucho, son recipientes en forma de tubo, el cual se encarga de contener en su interior la carga de proyección (pólvora), el explosivo primario y la bala. Tiene la función de proveer un ambiente a prueba de agua para

la carga de proyección (pólvora), así como evitar el escape de los gases por expansión del mismo casquillo [3,4].

La gran mayoría de los casquillos actuales están fabricados de “latón militar”, llamado latón 70/30, siendo en España el latón 72/28 (72 % de Cobre y 28 % de Zinc). Seguidamente el metal más usado es el acero latonado, el acero y en menor medida el aluminio.

Un casquillo tiene las siguientes partes: Culote, Cuerpo, Gola, Gollete y Boca (Fig. 5). Algunas de ellas no siempre están presentes [1].

a) CULOTE. Es el fondo del casquillo. Si el cartucho es de percusión central, tiene un alojamiento para la cápsula iniciadora, siendo el grosor del culote mayor que el del cuerpo del cartucho. Es plano por la parte exterior y lleva una pestaña o una ranura de extracción, o ambas cosas. Si la percusión del cartucho es anular, el grosor del culote es fino, no lleva el alojamiento para la cápsula iniciadora y posee una pestaña hueca, en cuyo interior va el explosivo iniciador.

b) CUERPO. Puede ser cilíndrico o troncónico, siendo el espesor decreciente de culote a boca. Los cuerpos troncónicos están en desuso, si bien los cilíndricos, son muy ligeramente troncónico.

c) GOLA Y GOLLETE. La gola es un tronco de cono que produce un estrechamiento en el cartucho, siendo esa parte más estrecha a continuación de la gola el gollete.

d) BOCA. Es la parte abierta del cartucho, su misión es mantener la bala fuertemente engarzada.



Figura 5. Partes de un casquillo [1].

2.1.3 INICIADOR (PRIMER O FULMINANTE)

El iniciador (Fig. 6) consta de cuatro componentes químicos básicos: el explosivo iniciador, un agente oxidante, un combustible y un sensibilizador. Cada componente puede contribuir a la formación de GSR una vez que se ha disparado un arma [2,3].

a) El **explosivo iniciador** estándar o más usado es el estifnato de plomo; aunque, también pueden ser utilizados azida de plomo y fulminato de mercurio, pero no son usados comúnmente debido a que la flama producida es insuficiente y un efecto corrosivo puede ser causado por el fulminato de mercurio.

b) Los **agentes oxidantes** se usan en los iniciadores para incrementar el calor de la explosión. El nitrato de bario es el más utilizado, también pueden ser utilizados el peróxido de bario, nitrato de plomo, peróxido de plomo, nitrato de antimonio y peróxido de antimonio.

c) El sulfito de amonio es utilizado comúnmente como **combustible** en iniciadores, también pueden ser utilizados el silicato de calcio, tiocianato de plomo, polvo de aluminio, y polvo de zirconio, magnesio y titanio.

d) El **agente sensibilizador** más utilizado es el tetraceno. El tetranitrato de pentaeritritol, trinitrotolueno y tetril son menos utilizados.

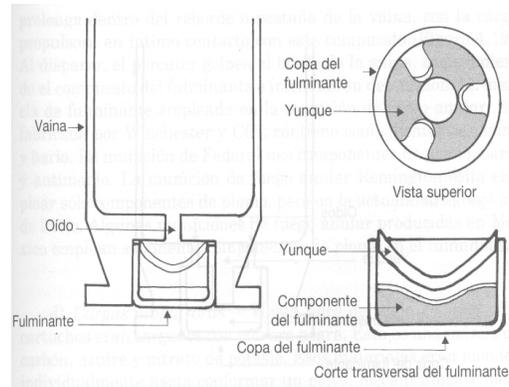


Figura 6. Partes de un iniciador [4].

2.1.4. CARGA DE PROYECCIÓN (POLVORA)

2.1.4.1. El uso de **pólvora negra** (Fig. 7) como un propulsor para balas esta ampliamente descontinuado. La pólvora negra esta compuesta de 75% nitrato de potasio, 15% azufre, y 10% carbón [2,3].

2.1.4.2. La **pólvora sin humo** es la comúnmente utilizada como propulsor, se clasifica en:

- pólvora de base sencilla cuando contiene nitrocelulosa,
- pólvora de base doble cuando contiene nitrocelulosa y nitroglicerina (Fig. 7),
- pólvora de base triple cuando una porción de nitrocelulosa y nitroglicerina puede ser remplazada con nitroguanidina.

2.1.4.3. Además de los componentes explosivos, todas las pólvoras sin humo, contienen diversos **aditivos**. Estos aditivos cumplen diversas funciones como estabilizadores, plastificadores, inhibidores de la flama, enfriadores, controladores, lubricantes de superficie [2-4].

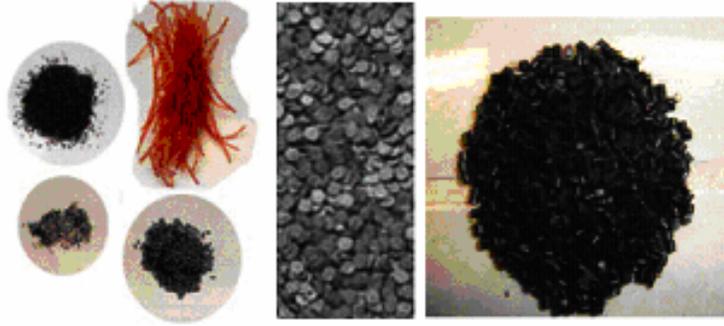


Figura 7. Pólvora negra (superior izq.), Nitrocelulosa (centro) y nitroglicerina (der.) [1].

Los estabilizadores comúnmente utilizados son la difenilamina, las centralitas y resorcinol. La difenilamina es la más utilizada en pólvoras sin humo, especialmente en las de base simple, en las cuales el contenido de difenilamina es de 1%. Los productos de reacción con el óxido nítrico (NO_2) son; 2-nitrodifenilamina, 4-nitrodifenilamina y N-nitrosodifenilamina. Otro grupo de estabilizadores son las centralitas (derivados de la difenil urea), la más común es la etil centralita, pero también puede ser utilizada la metil centralita. La etil centralita se encuentra usualmente en pólvoras de base doble.

En el proceso de la fabricación de la pólvora se adicionan otras sustancias como son los plastificadores; estos proveen flexibilidad para poder manejarla más fácilmente. Algunos de los plastificadores usados son: triacetato de glicerilo (triacetin), dimetil ftalato, dietil ftalato y dibutil ftalato.

El dinitrotolueno es utilizado como un inhibidor de la flama en pólvoras sin humo, así mismo se utiliza nitroguanidina. La función de los inhibidores de flama es producir nitrógeno gas para disminuir los gases de la boca del arma.

Los granos de pólvora pueden ser recubiertos con grafito para disminuir el peligro que puede provocar el contacto con la electricidad estática, por lo que el grafito actúa como un lubricante de superficie para mejorar las propiedades del flujo durante la fabricación [6].

Los cartuchos para arma de fuego tipo escopeta, además de los cuatro componentes de referencia, también incluyen otros elementos, como los tacos de fieltro o de cartón o de plástico, los que son empleados para amortiguar en parte el retroceso del arma, dispone de un refuerzo del casquillo que contiene la carga de proyección (Fig. 8).

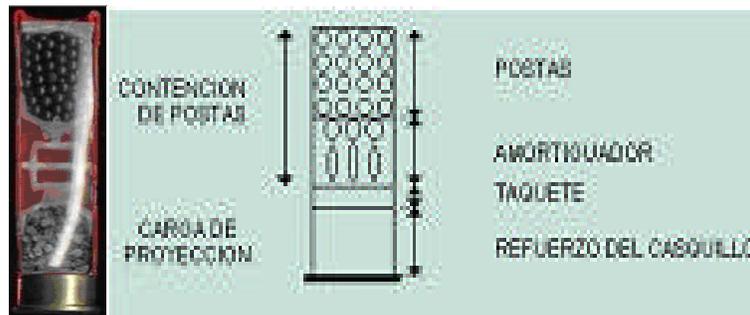


Figura 8. Componentes de cartuchos de escopeta [1].

3. EVENTOS OCURRIDOS AL DISPARAR UN ARMA

La energía en reposo contenida en el propelente se libera y, se convierte en energía cinética de un proyectil. Existen tres pasos en el proceso de conversión de la energía y, que ocurren dentro del cañón [1]:

- a). La pólvora se descompone y forma productos gaseosos, al mismo tiempo se libera gran cantidad de calor por la deflagración del propelente.
- b). Las grandes cantidades de calor originan altas presiones en la recámara del arma obligando a la bala a desprenderse del casquillo iniciando su movimiento.
- c). La acción provocada por la presión de los gases empuja al proyectil en la dirección de menor resistencia, esto es, hacia la salida de la boca del cañón y, la reacción se traduce en el retroceso del arma.

El primer paso es un fenómeno químico, el segundo es térmico – dinámico y el tercero es físico.

3.1. FENÓMENO BALÍSTICO (Fig. 9)

Primera fase: Esta se inicia cuando el percutor golpea el fulminante, el cual contiene en su interior un alto explosivo primario (por lo regular, fulminato de mercurio o estifnato de plomo).

Segunda fase: Este alto explosivo al ser excitado explota y comunica el fuego a la carga de proyección por el o los conductos que se encuentran en la base del cartucho, a éste conducto se le conoce como oído.

Tercera fase: Al recibir el fuego la carga de proyección, la misma se incendia, provocando con esto que se generen gases a alta temperatura entre 2100 y 2200 grados centígrados, multiplicándose el volumen de la carga de 200 a 800 veces.

Cuarta fase: Posteriormente los gases producidos se expanden hacia todas direcciones, provocando con esto que, al no tener un conducto para su escape y encontrando la parte mas débil en la boca del casquillo, empuja la bala hacia el anima del cañón, ejerciendo una presión de 3000 kg/cm² obligando a la bala a que tome un movimiento giratorio a lo largo del cañón [1].

Es esta energía que expulsa a la bala del arma junto con una gran cantidad de gases y pólvora sin quemar. Este calor provoca también que los componentes inorgánicos del iniciador vaporicen, los que con posterior expansión y el enfriamiento subsiguiente al dejar el arma recondensan en forma de gotas. [2]

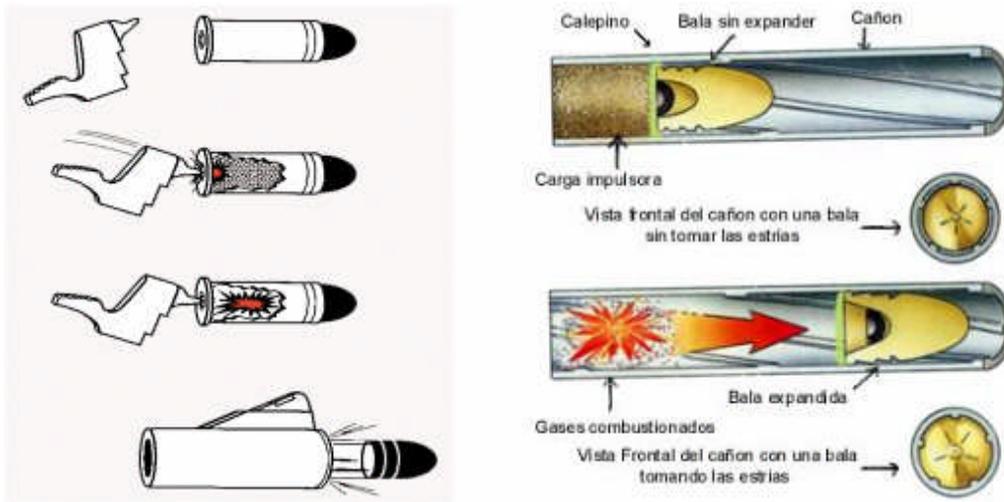


Figura 9. Fases del fenómeno ocurrido al dispara un arma de fuego [1].

4. RESIDUOS DE DISPARO DE ARMA DE FUEGO

Al disparar un arma de fuego, se manifiestan dos conos de deflagración: uno posterior y otro anterior, por medio de los cuales los gases y pólvora sin quemar se depositan en objetos cercanos, esto es, pueden encontrarse en la persona que dispara el arma o en el objetivo. Estas partículas son llamadas residuos de disparo de arma de fuego (GSR), dichas partículas son muy pequeñas, se presentan en diferentes tamaños, pero también en diferentes formas, siendo la más común la forma esférica.

De acuerdo al cono de deflagración del que provienen, pueden distinguirse dos tipos de residuos:

4.1. RESIDUOS ANTERIORES

El proceso de combustión relacionado a la descarga de un arma de fuego no es totalmente completa, y como consecuencia alguna parte de la pólvora que no es consumida, así como metales provenientes de la bala, son expandidos por el cañón y expulsados por la boca del arma (Fig. 10).

Los elementos constantes en el cono anterior de la deflagración son: bala, humo y gases, llama, nitritos y nitratos, y metales como plomo, bario y antimonio.

Estos residuos pueden depositarse alrededor del orificio de entrada de la bala, si la distancia a la que se realizó el disparo es corta, en piel y ropa de la persona que recibe el disparo. Por lo que si estos residuos son propiamente identificados e interpretados, estos proveen una gran ayuda en la reconstrucción de los hechos ocurridos al momento del disparo, conociendo la distancia a la que se realizó el disparo [2,3].

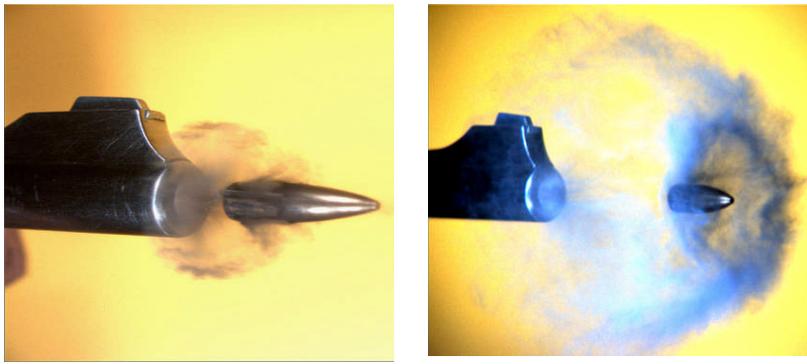


Figura 10. Cono de deflagración anterior [25].

4.2. RESIDUOS POSTERIORES

Cuando un arma es disparada, la mayoría de los residuos relacionados a la descarga son eyectados por la boca del cañón, sin embargo, una pequeña cantidad son expelidos por la parte posterior del arma, en el caso de revólver, por la pequeña hendidura entre el cilindro y la parte trasera del cañón y en pistolas semiautomáticas al eyectar los cartuchos percutidos [2,3]. Estos residuos producidos se conocen como residuos posteriores.

Los elementos constantes en el cono posterior de la deflagración son: óxido de plomo, bario y antimonio proveniente del fulminante; cobre proveniente de la camisa de la bala, el cobrizado, el casquillo; hierro y carbón provenientes de las camisas de las balas de acero (Fig. 11).

Estos residuos suelen depositarse en superficies próximas al arma, se deposita en las manos y ropa de la persona que disparo el arma, o en la cara y pelo en el caso de disparar un rifle. [6]

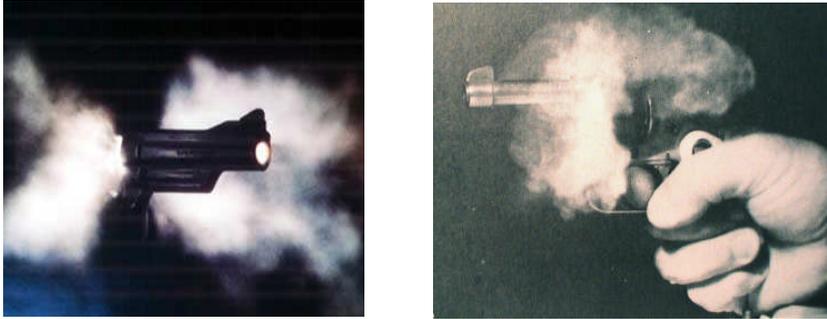


Figura 11. Cono de deflagración posterior [25].

Todos estos residuos, por su naturaleza química, se dividen en residuos orgánicos e inorgánicos (Tabla 1). En los laboratorios de química legal usualmente se considera más significativa la búsqueda de residuos inorgánicos.

Tabla 1. Componentes y residuos producidos del cartucho.

PARTE	FUNCIÓN	COMPONENTE	RESIDUOS ORGÁNICOS	RESIDUOS INORGÁNICOS
Bala	Proyectil	plomo, latón, cobre, bronce, hierro, aluminio, cuproníquel (aleación de cobre y níquel), acero o aluminio		plomo , hierro, níquel, aluminio, cobre, bronce
Casquillo	Protección y sostén	latón (cobre y zinc), acero, acero latonado y aluminio.		cobre, zinc, aluminio

Tabla 1. Continuación...

PARTE	FUNCIÓN	COMPONENTE	RESIDUOS ORGÁNICOS	RESIDUOS INORGÁNICOS
Iniciador	Explosivo iniciador	estifnato de plomo, azida de plomo y fulminato de mercurio		plomo , mercurio
	Agente oxidante	nitrate de bario, plomo, antimonio o peróxido de bario, plomo, antimonio		bario, plomo y antimonio
	Combustible	sulfito de amonio, silicato de calcio, tiocianato de plomo, polvo de aluminio, zirconio, magnesio y titanio		plomo , aluminio, zirconio, magnesio, titanio
	Agente sensibilizador	tetranitrato de pentaeritritol, trinitrotolueno y tetril	2,4,6-Trinitrotolueno, tetranitrato de pentaeritritol	
Pólvora sin humo	Pólvora	nitrocelulosa, nitroglicerina, nitroguanidina	nitrocelulosa, nitroguanidina, nitroglicerina	
	Estabilizadores	difenilamina, las centralitas (etil y metil centralita) y resorcinol.	metil centralita, etil centralita, difenilamina, 2-Nitrodifenilamina, 4-Nitrodifenilamina, N-Nitrosodifenilamina, resorcinol	
	Plastificadores	triacetato de glicerilo (triacetina), dimetil ftalato, dietil ftalato y dibutil ftalato	dimetil ftalato, dietil ftalato, dibutil ftalato, triacetina	
	Inhibidores de flama	dinitrotolueno, nitroguanidina	2,3-Dinitrotolueno, 2,4-Dinitrotolueno, 2,6-Dinitrotolueno	
	Lubricante	gráfito		

Los residuos de disparo de arma de fuego, originados del iniciador contienen elementos de sus componentes, principalmente plomo, antimonio y bario. Elementos tales como el cobre, hierro y algunos otros elementos no específicos como el aluminio, silicio, azufre, potasio y calcio son algunos de los que se encuentran asociados a ellos (Tabla 2 y 3).

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de elementos presentes como residuos inorgánicos [6].

Elemento	Símbolo químico	Grado de oxidación	Número atómico	Masa atómica	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Radio iónico (Å)
Aluminio	Al	III	13	26.98	660	2519	0.5
Antimonio	Sb	III	51	121.75	631	1587	2.45
Bario	Ba	II	56	137.34	727	1897	1.35
Calcio	Ca	II	20	40.08	842	1484	0.99
Cobre	Cu	II	29	63.54	1085	2562	0.69
Hierro	Fe	III	26	55.85	1538	2861	0.64
Plomo	Pb	II	82	207.19	328	1749	1.2
Magnesio	Mg	II	12	24.31	650	1090	0.65
Niquel	Ni	II	28	58.71	1453	2730	0.72
Zinc	Zn	II	30	65.37	420	907	0.74
Estaño	Sn	II	50	118.69	232	2602	1.12
Mercurio	Hg	II	80	200.59	-39	357	1.10

Tabla 3. Isótopos de los elementos buscados más comúnmente en los GSR [23].

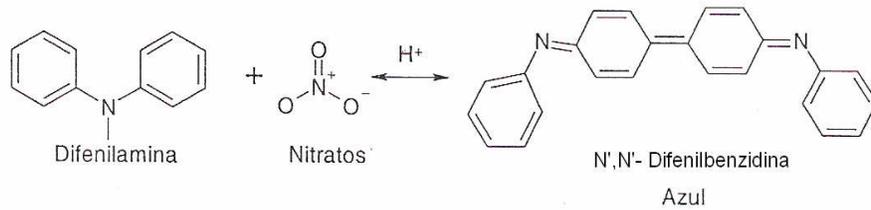
ELEMENTO	ISÓTOPO	ABUNDANCIA
Plomo	204	1.4 %
	206	24.1 %
	207	22.1 %
	208	52.4 %
Bario	130	0.106 %
	132	0.101 %
	134	2.417 %
	135	6.592 %
	136	7.854 %
	137	11.23 %
	138	71.70 %
Antimonio	121	57.36 %
	123	42.64 %

5. METODOS ANALÍTICOS APLICADOS A DISPAROS POR ARMA DE FUEGO

5.1. PRUEBAS QUÍMICAS

5.1.1. PRUEBA DE LA PARAFINA

El primer método utilizado para determinar los residuos que se generan al disparar un arma de fuego, fue introducido en 1933 por Teodoro Gonzáles, del Laboratorio de Identificación Criminal en la Ciudad de México. Esta prueba conocida como “Prueba dérmica de nitratos” o “Prueba de la Parafina”, buscaba nitratos en las manos del sospechoso después de haber disparado un arma; en ella se hacía un molde vertiendo la parafina derretida en las manos del sospechoso, cuando la parafina solidifica se retira el molde y a éste se le dispersa una solución de difenilamina al 0,2% en ácido sulfúrico al 70%(v/v) [3,5,7]. Si la persona disparo recientemente un arma de fuego, se aprecia una coloración azul, debido a la presencia de N',N'-difenilbenzidina.

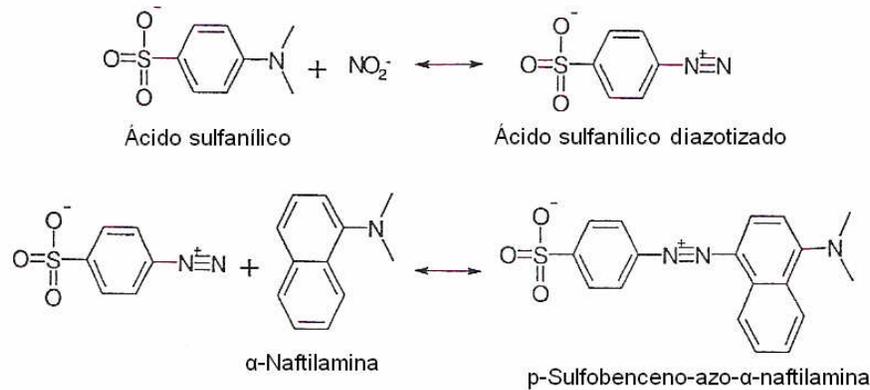


Sin embargo esta reacción con la difenilamina no es específica porque otros agentes oxidantes tales como cloratos, dicromatos, yodatos, bromatos, permanganatos, etc., pueden provocar la reacción y dar resultados “falso positivo”, además de que estas sustancias se encuentran en la naturaleza como orina, ceniza de cigarro, fertilizantes, esmalte para uñas, etc., de igual forma, la prueba ha dado resultados negativos cuando se sabe que una persona ha disparado y no se ha lavado las manos [2].

5.1.2. PRUEBA DE GRIESS

Ante la común presencia de nitratos en el medio ambiente se pretendió buscar otros residuos también asociados a un disparo de arma, como son los nitritos, que se pueden determinar mediante la prueba de Griess. Esta prueba presenta un acoplamiento diazo entre sulfonato aminobenceno y naftilamina [3].

La prueba de Griess basada en la formación de una sal de diazonio cuando los nitritos en solución ácida reaccionan con una amina aromática primaria. Un ejemplo común es una solución de α -naftilamina y ácido sulfanílico en ácido acético. El ácido sulfanílico reacciona con el ácido nítrico para dar un ion de diazonio que después se acopla a la α -naftilamina para producir un azo colorante rojo [2].



Esta prueba es empleada en los laboratorios forenses para determinar si se encuentran residuos de nitritos en el arma, y por consiguiente, si un arma ha sido o no disparada. La presencia de una coloración roja indica que la prueba es positiva.

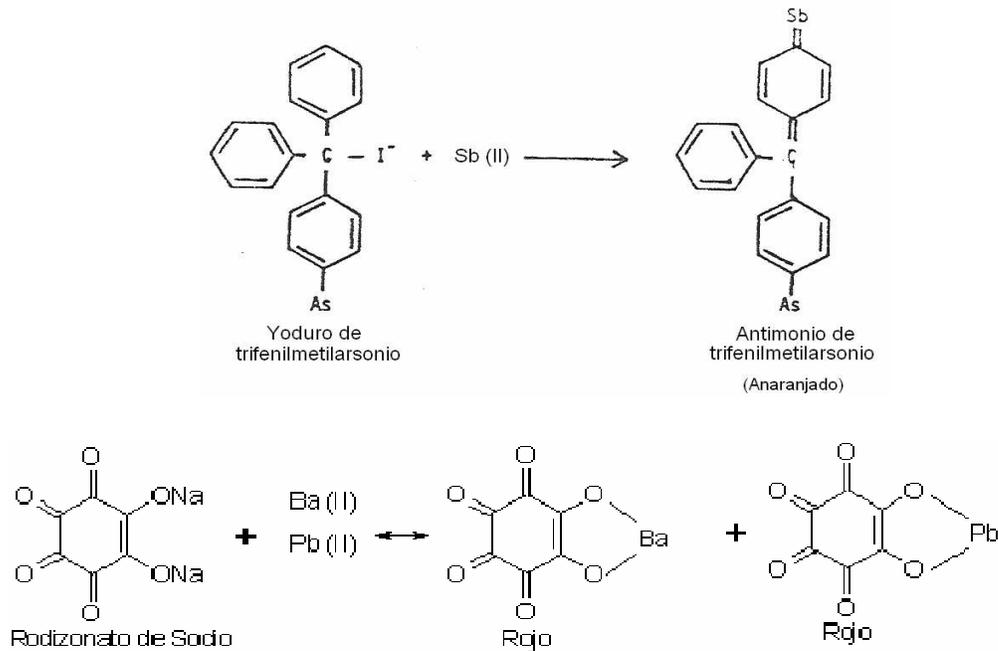
5.1.3 PRUEBA DE WALKER

En 1937, J.T. Walker propuso un variante de la prueba de Griess, esta prueba tiene por objeto identificar en la ropa del sujeto lesionado la presencia de nitritos alrededor del orificio de entrada del proyectil, los que se desprenden como resultado de la deflagración de la pólvora y maculan el objeto de tiro cuando este se encuentra próximo, determinando, así, la posible distancia a la que se realizó el disparo. [3].

5.1.4 PRUEBA DE HARRISON Y GILROY

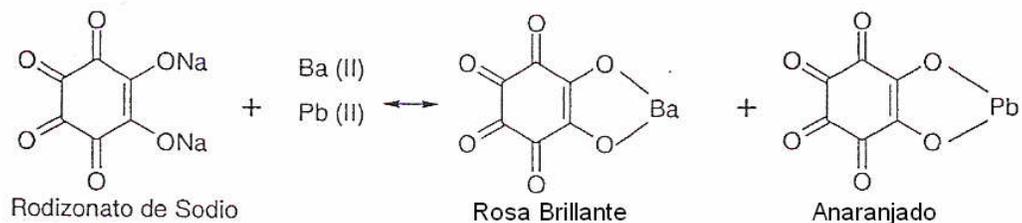
En 1959, el avance más significativo en el estudio de residuos de disparo ocurrió cuando Harrison y Gilroy describieron una prueba para determinar plomo, bario y antimonio provenientes de estifnato de plomo, nitrato de bario y sulfito de antimonio usados en la manufactura del iniciador. Utilizaron hisopos embebidos en ácido clorhídrico para recolectar los residuos de las manos, enseguida se ponían a secar y se les adicionaba yoduro de trifenilmetilarsonio y rodizonato de sodio. El primer reactivo producía puntos de color anaranjado que indicaba la presencia de

antimonio; el segundo reactivo indicaba la presencia de bario y plomo al producir puntos de color rojo. Esta prueba tiene una gran sensibilidad para las concentraciones de estos metales [4,5].



5.1.5. RODIZONATO DE SODIO

La prueba de rodizonato de sodio es ampliamente utilizada para determinar plomo y bario, constituye una parte de la prueba de Harrison y Gilroy. El material para tomar la muestra es tratado previamente con ácido acético al 10% para proveer sensibilidad a la prueba, al material con la muestra se adiciona rodizonato de sodio seguido de un buffer de tartratos de pH 2,79, la presencia de plomo se hace visible con la coloración rosa brillante y el bario con una coloración anaranjada [4].



Sin embargo, un problema serio es que estos tres elementos se encuentran ocasionalmente en las manos de personas que no han disparado un arma, por lo que es necesario un análisis cuantitativo para distinguir los niveles del “background” de los asociados con la descarga del arma, así como un análisis de forma de las partículas.

Las manos de personas dedicadas a diferentes ocupaciones pueden mostrar niveles elevados de antimonio, bario o plomo. El plomo se encuentra en materiales de plomería, almacenes de baterías y en pinturas; el antimonio se encuentra en algunas pinturas y en metales usados en soportes de motor; el bario se encuentra en pinturas y grasa de automóviles (Tabla 4).

Tabla 4. Fuentes de bario, antimonio y plomo en el medio ambiente [3].

BARIO	ANTIMONIO	PLOMO
Pintura	Pintura	Pintura
Grasa	Retardantes de flama	Palos de golf
Goma (hule)	Lacas	Vidrio
Papel	Esmaltes	Gasolina
Mordientes en fabricación de pinturas	Baterías	Baterías
Veneno de ratas	Recipientes de peltre	Recipiente de peltre
Fotoceldas	Aleaciones de estaño	Tinte de cabello
Protector solar	Aleaciones de cobre	Pabilos de velas
Madera	Aleaciones de plomo	Tipos de imprentas
Fuegos artificiales	Tipos(letras) de imprenta	Cerámica vidriada
Aceite lubricante	Fósforos	Soldadura
Tinta de impresión	Base de maquillajes	Tubería
Vidrio	Mezclas pirotécnicas	Filtros de auto
	Maquillajes de ojos	Frenos de bicicleta

Estos elementos son muy comunes, sin embargo, sus niveles pueden ser elevados en comparación con los encontrados en los residuos de disparo de arma [3].

5.2. ANÁLISIS INSTRUMENTAL

Varios métodos analíticos han sido usados exitosamente para este tipo de análisis, sin embargo, cada uno cuenta con sus ventajas y desventajas.

5.2.1. ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN DE NEUTRONES

En 1962, Ruch y Buchanan presentaron el uso de Análisis por Activación de Neutrones (AAN) para la determinación de residuos de disparo de arma. Este método es idóneo para la determinación de bario y antimonio, pero no se puede aplicar a la determinación de plomo, ya que el método carece de sensibilidad para este elemento. Se encontró que después de disparar un arma de fuego, ellos obtuvieron valores de 4 μg de bario y 1 μg de antimonio.

Su uso se vió limitado debido a que requiere la instalación de un reactor nuclear y es necesario trabajar con radioisótopos. Pese a estas limitaciones, AAN fue altamente utilizada para la detección de residuos y con ello resolver diferentes problemas en las ciencias forenses como lo es determinar la distancia del disparo o la identificación de la bala [3,5,13].

5.2.2. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

En 1971, ante la ineficacia de AAN para determinar plomo, surge un nuevo método, la aplicación de la Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS) para el estudio de los residuos. La AAS por flama tenía la sensibilidad suficiente para detectar los niveles de plomo en las muestras de las manos (1,3 – 7,6 μg en manos de los que no han disparado y 5,2 – 30,0 μg en manos de los que dispararon), pero no contaba con una adecuada sensibilidad para bario y antimonio. El descubrimiento de atomizadores electrotérmicos (tubos de carbón y tubos de grafito), hizo de la Espectrofotometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito la más atractiva para los laboratorios forenses (Fig. 12), esta contaba con la sensibilidad necesaria para determinar niveles tan bajos de bario, antimonio y plomo [5,8].



Figura 12 . Espectrómetro de Absorción Atómica con Horno de Grafito [25].

5.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La técnica más aceptada hasta el momento es la Microscopia Electrónica de Barrido con Dispersión de Energía de Rayos X (SEM-EDX). El principio de esta técnica, se basa en el bombardeo de electrones, que se lleva a cabo sobre la superficie de los residuos, causando una emisión secundaria de electrones, produciendo una imagen visual de los elementos de plomo, bario y antimonio, debido a la energía dispersiva de rayos X [5,9,10].

Esta técnica combina la identificación morfológica (SEM) y elemental (EDX) de los residuos metálicos. Los residuos metálicos son formados por la mezcla de los materiales fundidos y los que son liberados por la vaporización, provenientes del iniciador y la bala, debido al enfriamiento tan rápido posterior a condiciones de temperatura y presión extremas. Durante este proceso, los residuos pasan a través de varios cambios y toman, finalmente, estructuras características. Las partículas poseen diámetros de 0,1 μm a 100 μm , aunque la mayoría de las partículas caen en un rango de 0,1 a 10 μm , gran parte (70%) de las partículas se encuentran fundidas en forma esférica. Wolten y sus colaboradores, identificaron cuatro tipos de estructura de las partículas: i) esferoidal, ii) irregular, iii) tipo racimo, y iv) tipo escamas [10-12].

Los residuos son generalmente en forma de esferas, pero por sus características superficiales pueden distinguirse tres categorías morfológicas: i) esferas regulares,

ii) esferas irregulares y iii) esferas nodulares. Apparently the nodular spheres are the product of the fusion of the small spheres and the large spheres. The irregular spheres have large protrusions and points, generally showing great instability. The regular spheres are the most stable. However, there can also be spheres that resemble a "peeled orange" and others that are hollow, which have large cavities and small holes [15].

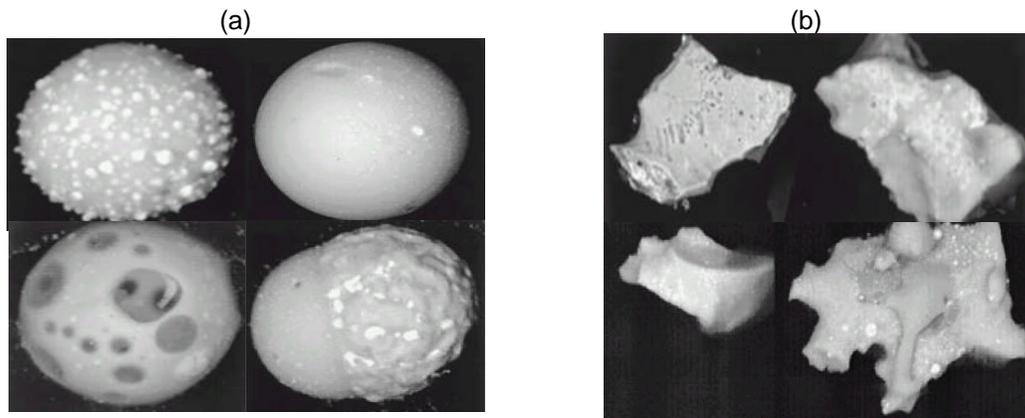


Figura 13. Imagen obtenida de SEM-EDX. Partículas GSR (a) y de otras fuentes (b) [25]. .

The identification based on shape makes this technique useful for differentiating metals from the shot from those from the environment or other sources (Fig. 13).

Due to its considerable specificity for the determination of heavy metals, it requires expensive instrumentation and is highly demanding in terms of professional operators, maintenance and service, as a result of this, the application of this technique is difficult.

5.2.4. PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE CON ESPECTRÓMETRO DE MASAS

En 1982, se introdujo una técnica analítica relativamente nueva, Plasma Acoplado Inductivamente con Espectrómetro de Masas (ICP-MS).

Se usa la producción del plasma de argón para generar iones cargados del elemento a analizar y estos iones son dirigidos a un espectrómetro de masas tipo cuadrupolo para ser separados de acuerdo a su relación carga / masa [14].

5.3. OTRAS TÉCNICAS COMPLEMENTARIAS

5.3.1 CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA

La Cromatografía de Capa Fina (TLC) es una de las técnicas más simples y más utilizadas. Inicialmente era utilizada para separar nitrocelulosa de nitroglicerina, posteriormente para separar triacetina y 2-Nitrodifenilamina [2].

Aunque la TLC es simple, rápida, moderadamente sensible y no es costosa, presenta una gran cantidad de desventajas, como lo es una pobre cuantificación y requiere una gran cantidad de muestra.

5.3.2 ELECTROFORESIS CAPILAR

La Electroforesis Capilar (CE) puede ser usada para analizar compuestos de explosivos y residuos orgánicos de disparo de arma por Cromatografía Micelar Capilar Electrocinética (MEKC), usando comúnmente un agente complejante.

La técnica de separación de electroforesis se basa en las distintas movilidades de sustancias con carga eléctrica, bajo la influencia de un campo eléctrico en un medio conductor. Las diferencias de la carga del ión, tamaño y forma determinan la movilidad y por tanto la separación [6,9].

Este método propone analizar simultáneamente los compuestos orgánicos e inorgánicos de los residuos, como una alternativa más barata, rápida y específica que las técnicas comúnmente utilizadas.

6. METODOS DE TOMA DE MUESTRA

Considerables esfuerzos se han hecho para dirigirse hacia el descubrimiento de una técnica satisfactoria para la recolección de muestras de GSR. La decisión de tomar la muestra debe ser inmediatamente después del disparo, así mismo, el procedimiento para la recolección debe ser sencillo y rápido, y deben evitarse las posibilidades de que se contamine por un medio externo. La recolección es satisfactoria durante las 48 h después de que el arma fue disparada [2,6,13].

Existen diferentes métodos para efectuar la toma de muestra, los cuales dependen del tipo de residuos que se van a analizar y la técnica para realizar el análisis:

6.1. FROTAMIENTO

Es la técnica más utilizada para la recolección de compuestos orgánicos de las manos. La muestra es tomada por un repetido frotamiento de la piel del área apropiada, con cierto material. Los materiales recomendados son hisopos de algodón, tela de algodón, papel filtro, fibras de acrilan, etc., los cuales son humedecidos con un disolvente apropiado antes de tomar la muestra. Los disolventes más recomendados son: acetona, éter, metil terbutil éter, etanol, isopropanol y una mezcla de isopropanol – agua (8:2 v/v). Cualquier disolvente puede ser utilizado, el objetivo es transferir la mayor cantidad de GSR al hisopo usando una mínima cantidad de disolvente. Para el análisis de metales por Espectroscopía de absorción atómica la toma de muestra se hace frotando tela o hisopos de algodón embebidos en ácido nítrico diluido. Cuando se buscan los residuos orgánicos se utilizan disolventes orgánicos o incluso agua. El método más común para recuperar los residuos de la tela es la lixiviación con un

disolvente adecuado, mediante: extracción directa, constricción con un tubo, exprimiendo, compresión con una jeringa, centrifugación y microfiltración.

6.2. LEVANTAMIENTO POR VACÍO

Es a menudo utilizado para levantar residuos de la tela, los cuales son extraídos posteriormente con un disolvente adecuado. Este método remueve sólo una porción de las partículas.

6.3. LEVANTAMIENTO CON CINTA ADHESIVA

Consiste simplemente en presionar la cara de la cinta en que se encuentra el adhesivo hacia la superficie del sustrato. Esta técnica es frecuentemente utilizada para obtener residuos inorgánicos para su análisis por Microscopía Electrónica de Barrido. De igual forma, es utilizada para tomar muestra para analizarla por electroforesis capilar. Las partículas pueden ser recuperadas de la cinta extrayendo con un disolvente adecuado (normalmente etanol), posteriormente se evapora y se realiza una disolución en el buffer de corrida .

7. PLASMA POR ACOPLAMIENTO INDUCTIVO CON ESPECTRÓMETRO DE MASAS (ICP- MS)

7.1. INTRODUCCIÓN

La técnica de Plasma por Acoplamiento Inductivo con Espectrómetro de Masas (ICP-MS, del nombre en inglés Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), es una técnica para la caracterización química elemental de materiales, desarrollado durante 1990 en procedimientos analíticos (Fig. 14). Esta técnica posee una variedad de características, lo que hace que se adapte singularmente para la solución de problemas de análisis químicos en algunas aplicaciones. Estas características incluyen la habilidad para identificar precisamente y cuantificar muchos de los elementos de la tabla periódica. Esta técnica tiene una habilidad poderosa para medir isótopos individuales de elementos a analizar, proporcionando una capacidad tal que puede ser útil en aplicaciones que van desde cuantificación de isótopos por dilución hasta estudios de trazas de isótopos estables [16].



Figura 14. Instrumento de ICP-MS [26].

Otra característica igual de importante es que puede detectar y medir concentraciones de elementos a muy bajos niveles. El diseño de la

instrumentación es suficientemente capaz de obtener cuantitativamente medidas de partes por trillón (ng por litro), en algunos elementos, en solución. Ventajas adicionales de sus características, incluyen un rango de trabajo muy amplio, alta precisión y exactitud en las medidas, un mínimo de interferencias, hacen de esta técnica una herramienta poderosa y singular para el análisis de trazas.

7.1.2 HISTORIA

El origen de la técnica ICP-MS tiene sus principios en la técnica de Plasma por Acoplamiento Inductivo con Espectrometría de Emisión Atómica (ICP-AES) en 1960. Los primeros equipos comerciales de ICP-AES fueron comercializados en 1974, situándose la técnica como la más relevante en el análisis de lixiviados de rocas, sedimentos, suelos, análisis de aguas, monitorización ambiental, prospección mineral e investigación médica. Mediante ICP-AES se analizaban elementos mayoritarios y elementos trazas comunes. Sin embargo existían numerosos problemas de efectos de matriz debido a las altas concentraciones requeridas de muestra. De aquí surgió la necesidad de introducir un analizador de masas tomando como base la ionización.

Houk y colaboradores (1980), demostraron las ventajas que se pueden obtener usando el ICP como una fuente de ionización. Al acoplar un ICP con un espectrómetro de masas e identificar las especies de iones encontradas en el plasma y medir sus concentraciones, descubrieron resultados más simples, una reducción potencial de las interferencias entre los elementos, y una sensibilidad significativamente más grande [16,17].

7.1.3 APLICACIONES

Sus aplicaciones principales son:

- ❖ Análisis toxicológicos en fluidos y muestras biológicas
- ❖ Análisis de aguas
- ❖ Análisis geoquímicos de elementos trazas

- ❖ Análisis de elementos trazas y tierras raras en minerales, fósiles, metales, semiconductores, etc.

7.2. COMPONENTES DEL ICP-MS

Todos los instrumentos de ICP-MS consisten en diversos componentes incluyendo el ICP, un sistema de introducción de muestra, un espectrómetro de masas con detector de iones, y un sistema de adquisición de datos (Fig. 15).

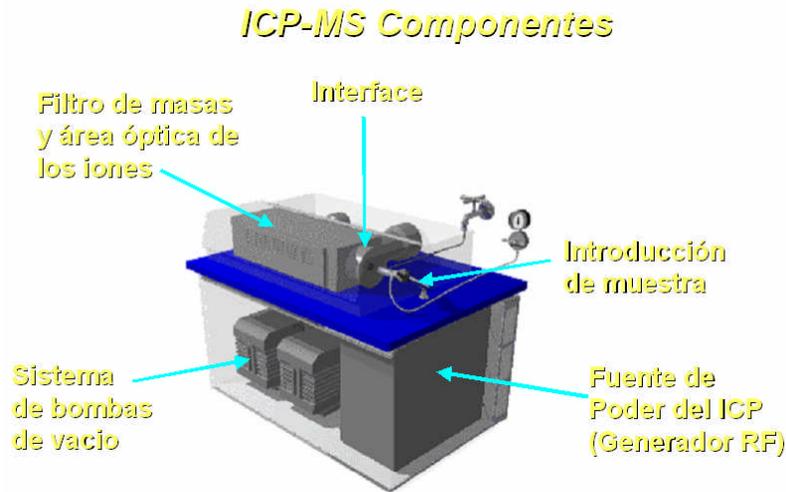


Figura 15. Principales componentes del ICP-MS [25].

7.2.1. INTRODUCCIÓN DE LA MUESTRA

Las muestras líquidas y las soluciones de los analitos son analizados por introducción directa dentro del plasma o por evaporación del disolvente y la introducción de los residuos por inserción directa, vaporización térmica o ablación láser. De las dos formas, la introducción directa es la más simple y la más confiable (Fig. 16). Las muestras pueden tener reproducibilidad al ser introducidas, con una pérdida mínima [16,17].

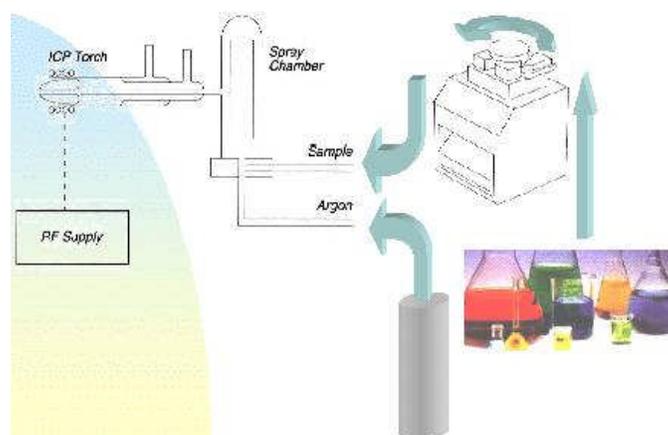


Figura 16. Diagrama de introducción de la muestra [19].

7.2.1.1. BOMBA PERISTÁLTICA

Una mejor precisión puede ser obtenida al mantener una entrada constante de la muestra al nebulizador por el uso de una bomba peristáltica. La bomba minimiza las variaciones de liberación de la muestra debido a la viscosidad y tensión superficial que posee (Fig. 17).



Figura 17. Bomba peristáltica [25].

7.2.1.2. NEBULIZADOR

El nebulizador tiene la función de convertir la muestra líquida en aerosol, constituido de gotas finamente divididas, las cuales son suspendidas en el gas

acarreador del plasma. Este aerosol, el cual es representativo de la composición de la muestra original, es transportado a la antorcha del plasma, cuando este es inyectado dentro del canal central del plasma para la subsecuente atomización y ionización.

El aerosol líquido es introducido a la base del plasma, el solvente es evaporado cuando la temperatura del aerosol alcanza el punto de ebullición del solvente. El resultado, un “aerosol seco” continua siendo transportado dentro de la región de alta temperatura del plasma. Cuando el punto de fusión, seguido de la temperatura de descomposición de los residuos es alcanzado, se forman moléculas simples y átomos. Finalmente, en la región de alta temperatura del plasma, ocurre la atomización completa y los átomos eficientemente ionizados son transportados por la interface, hasta llegar al espectrómetro de masas. Adicionalmente, las moléculas formadas por la descomposición del aerosol seco o recombinación de la colisión de los átomos puede formar solo iones [16-18].

El aerosol formado por el proceso de nebulización crea un conjunto de gotas que tienen una distribución de tamaño, de rangos de 1 a 8 μm de diámetro medio.

7.2.1.2.1. NEBULIZADOR DE FLUJO CRUZADO

El tipo de nebulizador más común es el nebulizador neumático con diseño de flujo cruzado. Este tipo de nebulizador consiste en dos tubos capilares, usualmente hechos de vidrio o cuarzo, posicionados en ángulo recto [19]. Se basa en un aerosol ascendente donde un chorro horizontal de gas pasa o cruza la parte superior del tubo por donde se inyecta la muestra, rompiéndose en una nube de pequeñas gotas (Fig. 18).

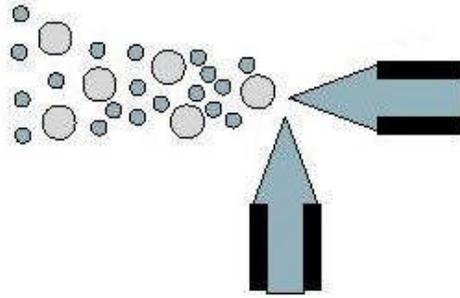


Figura 18. Nebulizador de flujo cruzado [19].

7.2.1.3. CÁMARA DE ROCÍO

La cámara de rocío es utilizada para clasificar las gotas del aerosol antes de ser transportado al plasma. El resultado es una distribución restringida del tamaño de las gotas que son introducidas al plasma, preferentemente con diámetros pequeños. Las gotas grandes, colisionan con las paredes de la cámara de rocío y se condensan [16,19].

7.2.1.4. ANTORCHAS

La antorcha es un dispositivo usado para contener y asistir en la configuración del plasma. Las antorchas son frecuentemente hechas de materiales que son transparentes para la radiación de RF. Por tanto, no atenúan el campo generado por la bobina. Son hechas de materiales tales como cerámicas o boro nitradas, sin embargo, la mayoría están hechas de cuarzo, debido a su alto punto de fusión, lo que permite el mantenimiento y configuración cuando se opera a temperaturas comúnmente experimentadas con argón (hasta 8,000 °C).

La antorcha donde se genera el plasma consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo (Fig. 19). A los dos tubos más externos les llega Ar en forma tangencial, mientras que al más interno le llega un flujo laminar. Un gas de enfriamiento (argón) es introducido en el espacio del tubo externo. El espacio entre el inyector y el tubo intermedio es usado para la introducción de un flujo auxiliar de argón para asistir en la formación del plasma y para asegurar que el plasma es formado fuera

de la punta del inyector, evitando su fusión. El flujo del gas auxiliar es usualmente muy bajo comparado con el flujo de gas de enfriamiento [16-19].



Figura 19. Antorcha de cuarzo [27].

El flujo de gas en estos tres tubos es variable. El más interno proviene del nebulizador (gas acarreador) y es el que arrastra la muestra con un flujo de 0.9 l/min. El intermedio o gas plasmógeno posee un flujo de 0.5 l/min, mientras que en el más externo el flujo es alto (15 l/min) y tiene la misión de estabilizar el plasma.

La antorcha está rodeada por una bobina en espiral de 2 a 4 vueltas que transmite una radiofrecuencia al gas del interior de la antorcha. El material con el que está construida la bobina es cobre y en su interior circula agua con objeto de refrigerarla.

7.2.2. PLASMA (FUENTE DE IONES)

El plasma se define como un gas eléctricamente neutro compuesto de iones positivos y electrones libres. El plasma tiene energía lo suficientemente alta para atomizar, ionizar y excitar virtualmente a los elementos en la tabla periódica, que son introducidos intencionalmente con el propósito de realizar un análisis químico elemental [16].

Tradicionalmente se suele decir que hay cuatro estados de la materia: líquido, sólido, gaseoso y plasma. Brevemente, la generación del plasma se consigue

sometiendo un flujo de gas, que se conoce como gas plasmógeno (Ar usualmente), a la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente que oscila a alta frecuencia [19].

Gases tales como el argón, helio, nitrógeno y aire pueden ser utilizados para mantener el plasma útil para el propósito analítico; sin embargo, los gases inertes ofrecen algunas ventajas, tal como sus deseables propiedades de ionización y su disponibilidad en forma pura. Impurezas en el gas de soporte del plasma puede dar como resultado interferencias espectrales, llevando a una inadecuada cuantificación. Los gases inertes, específicamente el argón, puede tener como ventaja una mínima reactividad química con varias especies de analitos, tal que pueden obtenerse resultados satisfactorios.

7.2.2.1. FORMACIÓN DEL PLASMA

El plasma por acoplamiento inductivo es formado al acoplar la energía producida por un generador de radiofrecuencia (RF) al gas de soporte del plasma con un campo electromagnético. El campo es producido al aplicar una fuerza de RF (700-1500 W) a una bobina construida de tubo de cobre de 3 mm de diámetro enrollado, en forma de espiral, de dos a tres vueltas con un diámetro de 3 cm, posicionado alrededor de la antorcha de cuarzo, diseñada para configurar y confinar el plasma. Un campo de corriente alterna es creado al oscilar a la frecuencia de ajuste del generador RF.

El plasma es iniciado por la adición de un poco de “semillas” de electrones, generados de la chispa del espiral de Tesla o del iniciador eléctrico, al flujo de gas de soporte vecino a la bobina. Después el plasma es iniciado y es sostenido por un proceso conocido como acoplamiento inductivo. Como estos electrones son acelerados por el campo electromagnético de RF, las colisiones con los átomos neutros del gas crean un medio de ionización del plasma. El medio de trayectoria libre de la aceleración de los electrones en la presión atmosférica del argón es alrededor 1 μm antes de las colisiones ocurridas con un átomo de argón. Estas

colisiones producen electrones adicionales. Este efecto de cascada crea y sostiene el plasma. Repentinamente el gas es ionizado, sosteniéndose tan grande como el poder RF es aplicado a la bobina [16-19]. El plasma tiene la apariencia de una bola de fuego de brillo intenso (Fig. 20).

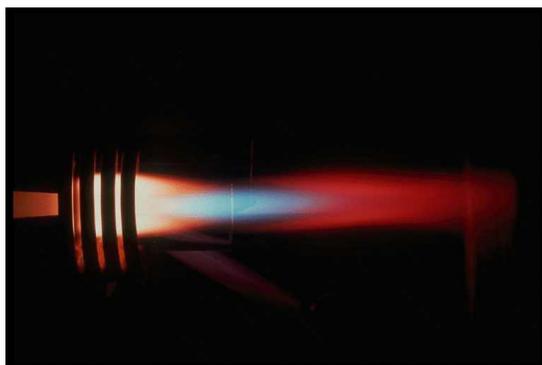


Figura 20. Plasma [29].

Debido a la fricción iónica y electrónica, se consiguen energías altísimas, llegando a obtener temperaturas de hasta 8,000 °C en las zonas de máxima intensidad de campo. Este tipo de procesos explica el hecho de que el plasma aparente ser una llama, cuando en realidad no lo es, no existe algún proceso de combustión química convencional en el proceso de generación.

7.2.3. INTERFASE

La función de la interfase es extraer el gas del plasma que es representativo de la muestra original, y facilitar su transporte dentro del espectrómetro de masas, donde son aislados y sus concentraciones de iones irradiados son medidas [16].

El medio para llevar a cabo esta acción requiere el uso de dos o más conos concéntricos fabricados de metal (comúnmente níquel o paladio). El cono externo, frecuentemente llamado cono de muestra se encuentra posicionado junto al plasma de tal forma que el orificio localizado al centro queda un poco inmerso. El diámetro del orificio es aproximadamente de 1.1 mm. Los iones que se producen dentro del plasma pasan a través de este orificio y forman una irradiación de

iones. Un cono adicional, llamado skimmer es colocado inmediatamente después del cono de muestra, a pocos milímetros. El cono skimmer tiene un orificio más pequeño (0.9 mm de diámetro) (Fig. 21).

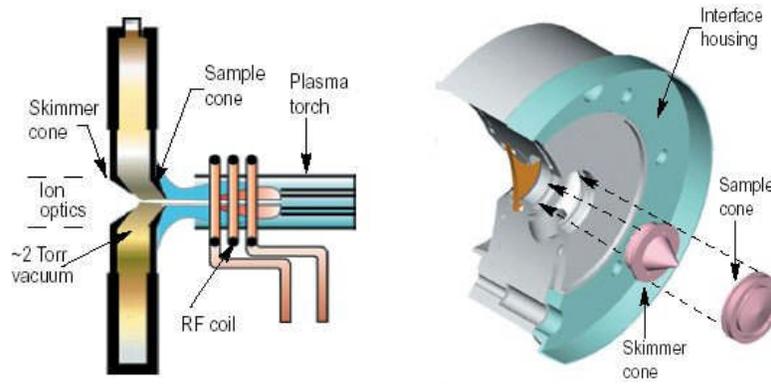


Figura 21. Posición del cono de muestra y del cono skimmer [19].

Un sistema de bombas de vacío es usada para reducir la presión del plasma (atmosférica) a una presión de trabajo requerida del espectrómetro de masas. En la primer fase, (el espacio entre los dos conos) es llevada a una presión de alrededor de 1 Torr con una bomba mecánica. La segunda fase de la interfase, la región detrás del cono skimmer, es reducida a una presión alrededor de 10^{-5} Torr, la presión de operación normal del espectrómetro de masas, con una bomba turbomolecular (Fig. 22).

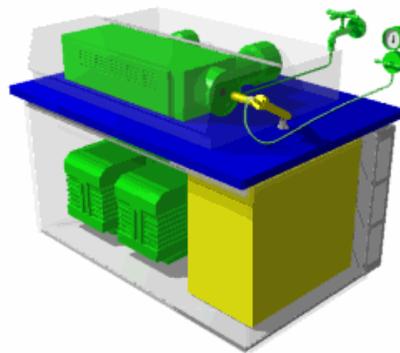


Figura 22. Bombas mecánicas y turbomolecular [25].

7.2.4. LENTES IÓNICAS

Como el haz de iones pasa a través de la interfase, al espectrómetro de masas, un electrodo de cargas positivas es usado para atraer los iones positivos y transportarlos dentro de los lentes electrostáticos. Así las lentes iónicas, actúan como un lente enfocador de iones y los transporta para el análisis dentro del espectrómetro de masas.

Las lentes iónicas son usadas para asistir en el transporte de iones cargados positivamente que van saliendo de la región de la interfase. Estas lentes son usualmente uno o más electrodos cilíndricos, por su variación de potenciales en cada uno de esos lentes, el haz de iones puede ser reunidos y enfocados. La lente esta cargada positivamente, igual que los iones, lo que hace que estos sean repelidos formando así, un haz de iones enfocado [17,19].

7.2.5. ESPECTRÓMETRO DE MASAS

El espectrómetro de masas es esencialmente un filtro de masas diseñado para aislar los iones de carga y masa específica de todos los iones del haz (Fig. 23). Después de la separación, el haz de iones individual, isótopos o especies moleculares con carga específica, son simultáneamente dirigidas a un detector para medir sus cargas iónicas [16,20,21].

Así, los espectrómetros de masas cumplen con dos funciones básicas: la separación de los iones de acuerdo a su carga y masa y medir la abundancia relativa de los iones de cada masa.

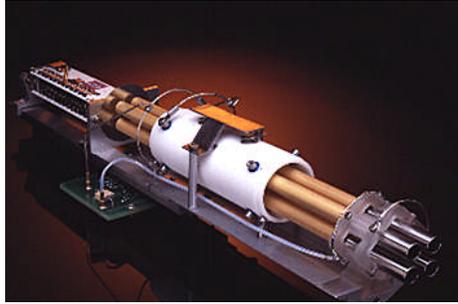


Figura 23. Espectrómetro de masas [25].

7.2.5.1. ANALIZADOR DE MASA TIPO CUADRUPOLO

El espectrómetro de masas tipo cuadrupolo (filtro de masas) consiste en cuatro barras de metal que se encuentran paralelas y equidistantes al eje (Fig. 24). El espacio céntrico entre las barras está alineado con el paso de iones dirigidos y configurados por las lentes iónicas. Como una mezcla de iones con diferentes valores de m/z pasan a través de este espacio paralelamente a lo largo de las barras, sólo especies iónicas con m/z singular pueden atravesar libremente y salir al final. Todas las especies iónicas con otra relación m/z son retenidas por el cuadrupolo.

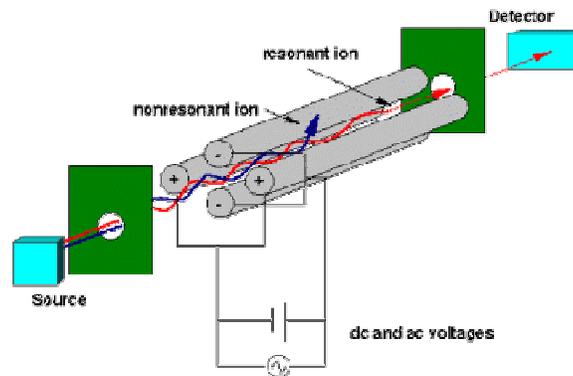


Figura 24. Esquema de funcionamiento del cuadrupolo [19].

El cuadrupolo combina voltajes y radiofrecuencias para guiar a los iones con la m/z seleccionada entre las barras del cuadrupolo. A cada pareja de polos se le aplica un potencial constante, mediante corriente directa (DC) y simultáneamente

un potencial oscilante mediante corriente alterna (AC). De esta forma se consigue crear una distribución de campo en el espacio interior a los 4 polos. Voltajes DC y RF de amplitud U y V respectivamente se aplican a cada par. El voltaje DC es positivo para una parte del par y es negativo para el otro. El voltaje RF de cada par tienen la misma amplitud pero tienen signo opuesto, donde U es el potencial DC, V el máximo potencial AC y w la frecuencia de oscilación de dicho campo (Fig. 25), [19-21].

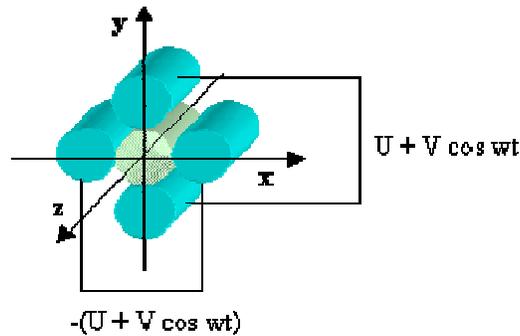


Figura 25. Distribución de potenciales en el cuadrupolo [19].

7.2.5.2. DETECTOR

Los iones que salen del espectrómetro de masas golpean la superficie activa del detector y generan una señal electrónica medible. La superficie activa del detector, conocida como dínodo (electrodo del tubo multiplicador), cuya función primordial es la de producir una emisión secundaria de electrones de forma que se obtenga amplificación de corriente, mismo que descarga un electrón cada vez que un ion lo golpea.

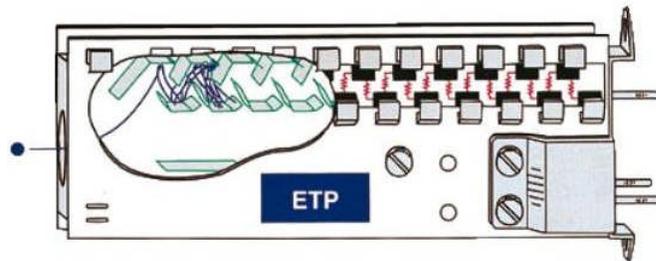


Figura 26. Proceso de amplificación de electrones en los dínodos [25].

El ion abandona el cuadrupolo y golpea el primer dínodo, que descarga los electrones y comienza el proceso de amplificación (Fig. 26). Los electrones descargados del primer dínodo golpean al segundo dínodo donde más electrones son descargados. Esta cascada de electrones continua hasta que se crea un pulso medible. Mediante el conteo de los pulsos generados por el detector, el sistema cuenta los iones que golpearon el primer dínodo. La intensidad de un pico específico en el espectro de masas es proporcional a la contribución del isótopo en la muestra original. El detector de pulsos puede trabajar en tres modalidades: para concentraciones bajas (ppt y ppb), altas (ppm) y función dual [16,20,22].

PARTE EXPERIMENTAL

1. DETALLES EXPERIMENTALES

Todo el material de vidrio fue lavado y tratado previamente con ácido nítrico concentrado, posteriormente se enjuagó con agua desionizada.

El mismo tratamiento se realizó a los envases de plástico que fueron utilizados para almacenar las soluciones, en caso de ser necesario, y a los tubos de polipropileno con tapas roscables del mismo material, con capacidad para 15 ml, requeridos para la extracción de muestra. Lo anterior con el fin de remover contaminantes.

Las soluciones estándar de Ba, Sb y Pb fueron preparadas por dilución de una solución stock 1000 µg/ml (Perkin Elmer Pure Plus), en una matriz de HNO₃ al 5%. Todas las diluciones fueron hechas usando agua desionizada de calidad 18.2 MΩ y previamente filtrada en un sistema Milli-Q (Millipore) para obtener agua ultrapura grado reactivo tipo I, y ácido nítrico ultra puro (Baker "Ultrex").

2. PREPARACIÓN DE CURVAS DE CALIBRACIÓN

Para poder cuantificar los residuos buscados (Pb, Ba y Sb), es necesario construir una curva de calibración a partir de los estándares certificados, para estudiar tanto la linealidad como los límites de detección del método.

Todas las muestras y estándares fueron leídos en cada una de las curvas de calibración de los isótopos correspondientes, sin embargo, para el análisis se consideraron los promedios de las lecturas de los isótopos para cada elemento.

Para ello, se preparó una solución de ácido nítrico al 5% (v/v), para tomar las muestras.

A partir de las soluciones estándar de 1000 µg/ml de Ba, Sb y Pb (Anexo 1), se preparó una solución madre (SM) multielemental de 50 ppm de Pb y Ba y 10 ppm de Sb. De la solución madre se preparó una solución de trabajo (ST) conteniendo 1000 ppb de Pb y Ba y 200 ppb de Sb.

Para construir una curva de calibración, a partir de la solución de trabajo, se prepararon 10 estándares con rangos desde 10 a 1000 ppb de Pb y Ba y 2 a 200 ppb de Sb.

Tabla 5. Preparación de la curva de calibración de Pb, Ba y Sb.

SOLUCION	CONCENTRACIÓN		VOLUMEN	AFORO (Agua desionizada)
	Pb, Ba	Sb		
Solución Madre (SM)	50 ppm	10 ppm	5 ml Std Pb 5 ml Std Ba 1 ml Std Sb	100 ml
Solución Trabajo (ST) y Estándar 10	1000 ppb	200 ppb	5 ml SM	250 ml
Estándar 1	10 ppb	2 ppb	1 ml ST	100 ml
Estándar 2	20 ppb	4 ppb	2 ml ST	100 ml
Estándar 3	30 ppb	6 ppb	3 ml ST	100 ml
Estándar 4	40 ppb	8 ppb	4 ml ST	100 ml
Estándar 5	50 ppb	10 ppb	5 ml ST	100 ml
Estándar 6	80 ppb	16 ppb	8 ml ST	100 ml
Estándar 7	125 ppb	25 ppb	12,5 ml ST	100 ml
Estándar 8	250 ppb	50 ppb	25 ml ST	100 ml
Estándar 9	500 ppb	100 ppb	50 ml ST	100 ml

3. PROCEDIMIENTO PARA EL ACONDICIONAMIENTO DE LAS TELAS DE ALGODÓN

La tela de algodón se lavó con agua y detergente (de preferencia libre de fosfatos), y se enjuagó perfectamente con agua corriente. Posteriormente, se enjuagó con agua desionizada. En un recipiente previamente tratado con ácido nítrico, se colocó la tela y se le adicionó una solución de HNO₃ al 5%, hasta que la tela se sumergió completamente, el recipiente se tapó perfectamente y se dejó durante 24 h.

Al pasar el tiempo recomendado la tela se enjuagó varias veces con agua desionizada y se dejó secar en un lugar libre de corriente de aire. Seca la tela, se cortó en cuadros de 2 x 2 cm. Finalmente, las telas se guardaron en un recipiente limpio, cerrado y libre de contaminación.

4. PROCEDIMIENTO DE TOMA DE MUESTRA

La técnica utilizada fue la de frotamiento, que es la más común, aquí la muestra es tomada por un repetido frotamiento de la piel, en el área apropiada, con una tela de algodón.

Para realizar la toma de muestra, se tomó una tela previamente humedecida con ácido nítrico al 5%, y se frotó uniformemente el área de interés (2/5 partes de la mano). Por cada persona deben tomarse cuatro muestras: zona dorsal derecha, dorsal izquierda, palmar derecha y palmar izquierda (Fig. 27), recordando que cada zona debe tomarse con una tela diferente.

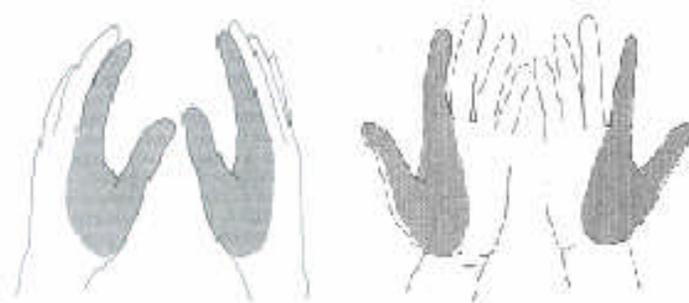


Figura 27. Zonas dorsales y palmares [25].

4.1. MUESTRAS POSITIVAS. Personas que han realizado un disparo con arma de fuego (policías).

Para el análisis de muestras reales, se tomaron muestras de las que se tiene la certeza de encontrar residuos provenientes de un disparo de arma de fuego.

Las muestras fueron tomadas a policías pertenecientes a una Academia de Policías de México, durante su práctica de disparo de arma de fuego, para ello se formaron 4 grupos de 5 personas cada uno.

Cada persona realizó un disparo a dos manos con un arma de fuego tipo revólver calibre 38 especial, utilizando cartuchos de la marca Federal de los que se tiene el conocimiento que contienen Plomo, Bario y Antimonio en su composición (Fig. 28). Los disparos se realizaron en un área al aire libre, entre las 10 y las 17 horas.

Al primer grupo se le tomó la muestra inmediatamente después de realizar el disparo ($t = 0$ h), al segundo grupo 2 horas después, al tercer grupo 4 horas después, al cuarto grupo 6 horas después.



Figura 28. Momento del disparo y tipo de cartucho utilizado [25].

Se tomaron las muestras de cada una de las zonas y las telas se embalaron por separado en bolsas de plástico perfectamente etiquetadas, con el número de muestra y la zona a la que corresponde.

4.2. MUESTRAS NEGATIVAS. Personas con diferentes ocupaciones y que no han realizado algún disparo de arma de fuego.

Debido a que uno de los principales problemas que se presenta en el análisis de los residuos, es la posibilidad de que existan estos residuos como una contaminación ambiental u ocupacional, se consideró el análisis de muestras de

personas que no han realizado disparos para determinar el impacto que puede representar el hecho de estar expuesto a adquirir estos elementos como consecuencia de la actividad laboral que desempeñan.

Para ello, se consideraron personas con diferente actividad laboral y que puedan estar expuestas a este tipo de elementos. Las actividades que se consideraron son: Amas de casa (A), Secretarías (S), Informática (I), Electricistas (E), Gasolineros (G), Hojalateros (H) y Mecánicos (M).



Figura 29. Toma de muestra [25].

Para ellos se consideraron 10 personas dedicadas a cada actividad y se les tomó la muestra mediante la técnica de frotamiento (Fig. 29).

5. PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN DE LA MUESTRA

Para la extracción de muestras positivas, cada una de las telas se colocó en un tubo de plástico con tapa roscable, previamente rotulados y posteriormente se les adicionó 10 ml de una solución de HNO_3 al 5% a cada uno de los tubos.

Para la preparación de blanco de reactivos, en un tubo se colocó una tela y se le adicionaron 10 ml de una solución de HNO_3 al 5%. Lo anterior por triplicado.

Para la preparación de blancos de recuperación, se tomó una tela, se colocó en un tubo y se le adicionó 1 ml de solución estándar interno que contiene 500 ppb de

Pb y Ba y 100 ppb de Sb. Se dejó secar y posteriormente se le adicionó 10 ml de una solución de HNO₃ al 5%. Lo anterior se realizó por triplicado.

Para la extracción de muestras negativas, las 10 muestras pertenecientes a cada actividad se agruparon de acuerdo a la zona, es decir, en dorsal derecho, palmar derecho, dorsal izquierdo y palmar izquierdo. Las 10 telas de cada zona se colocaron en un recipiente de plástico con tapa roscable, perfectamente rotulado, y se les adicionaron 100 ml de una solución de HNO₃ al 5%. Lo mismo se realizó para todas las muestras de cada actividad.

Todos los tubos y recipientes, se taparon perfectamente y se agitaron en vortex durante 2 minutos. Después se calentaron a 80°C durante 2 horas, en un baño maría, se sonicaron durante 1 hora y finalmente se centrifugaron durante 5 minutos a 4000 rpm. La solución extraída fue posteriormente analizada.

6. PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DEL MÉTODO

El análisis de las muestras se realizó monitoreando dos isótopos para Bario y Antimonio y tres isótopos para el Plomo.

El Plomo, tiene cuatro isótopos naturales de masas correspondientes a 204, 206, 207 y 208, para el análisis se eligieron tres de las especies que presentan mayor abundancia y que no presentan interferencias con otros elementos, los isótopos 206, 207 y 208, con abundancias de 24.1, 22.1 y 52.4%, respectivamente.

El Bario presenta siete isótopos naturales (130, 132, 134, 135, 136, 137 y 138), para este análisis en particular, sólo se consideraron dos isótopos, de masas 137 y 138, los cuales presentan mayor abundancia, 11.23 y 71.70%, respectivamente. El isótopo de masa 138 tiene interferencias espectrales con las especies menores de Cerio y Lantano, 0.25 y 0.0902%, respectivamente, para el cual el equipo realiza una corrección en la lectura.

El Antimonio presenta dos isótopos con masas de 121 y 123, los cuales poseen una abundancia natural de 57.36 y 42.64 %, respectivamente. Para el isótopo 123 puede presentarse una interferencia con el isótopo de Telurio, con abundancia de 0.908 %, por lo que el equipo hace una corrección en la lectura.

6.1. Límite Detección del Método

El límite de detección del método (LDM), definido como la concentración mínima del analito que puede ser medido y reportado con un 99% de confianza, se determinaron haciendo mediciones repetidas del blanco, aplicando la siguiente formula [23]:

$$\text{LDM} = S * t_{(n-1, .99)}$$

Donde S es la desviación estándar del blanco y un valor de t de Student al 99% de confianza. Los cálculos se realizaron considerando 6 niveles, correspondientes al número de replicas utilizado en el método para cada lectura de una muestra. Teniendo así un valor de t de Student de 3.365 para 5 g.l.

6.2. Precisión del Método

Para determinar la reproducibilidad o precisión del método, es decir, la concordancia de los datos realizados bajo las mismas condiciones, se realizaron tres lecturas, cada una de seis replicas, de una solución de 80 ppb de Pb y Ba y 16 ppb de Sb.

7. INSTRUMENTACIÓN

Se utilizó un ICP-MS Elan 6100 (Perkin Elmer) (Fig. 30), para la determinación de las concentraciones de Pb, Ba y Sb en las soluciones de la extracción de las telas. El equipo utilizado se encuentra en el Laboratorio de Química del Laboratorio Nacional de Servicios Criminalísticos de la Dirección General de Coordinación de Servicios Periciales de la Procuraduría General de la República.



Fig. 30. Análisis de las muestras en el ICP-MS Elan 6100 [25].

Las condiciones de operación del equipo y los parámetros de adquisición de datos se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones de operación y adquisición del ICP-MS

CONDICIONES DE OPERACION	
Presión de vacío	1.35 x 10 ⁻⁵ Torr
Flujo de Gas del nebulizador	0.8 L/min
Poder RF	1000 Watts
Voltaje de lente	8 Volts
Voltaje del detector analógico	-2100 Volts
Voltaje del detector de pulso	1250 Volts
Cono de muestra	Níquel, orificio de 1.1 mm
Cono skimmer	Níquel, orificio de 0.9 mm
PARÁMETROS DE ADQUISICIÓN DE DATOS	
Barridos / lecturas	50
Lecturas / réplica	1
Número de réplicas	6
Tiempo de retardo	40 ms
Tiempo de réplica	2000 ms
Modo de detector	Dual
Auto lentes	Encendido
Iones monitoreados	m/z 121,123,137,138,206,207,208

RESULTADOS

CURVAS DE CALIBRACIÓN

Gráfico 1. Curva de Calibración de Pb 206.

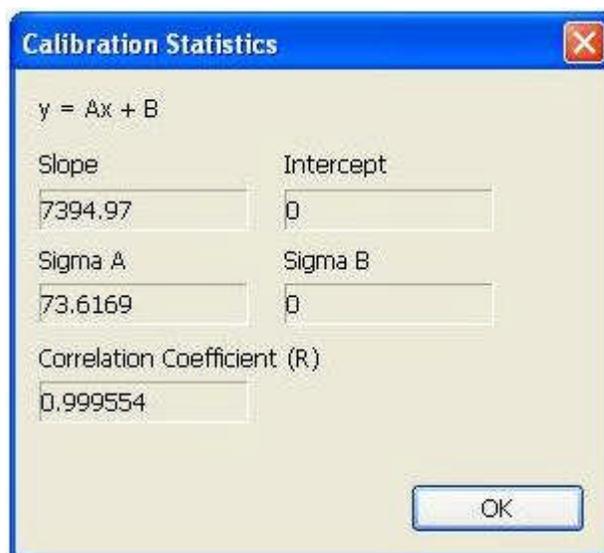
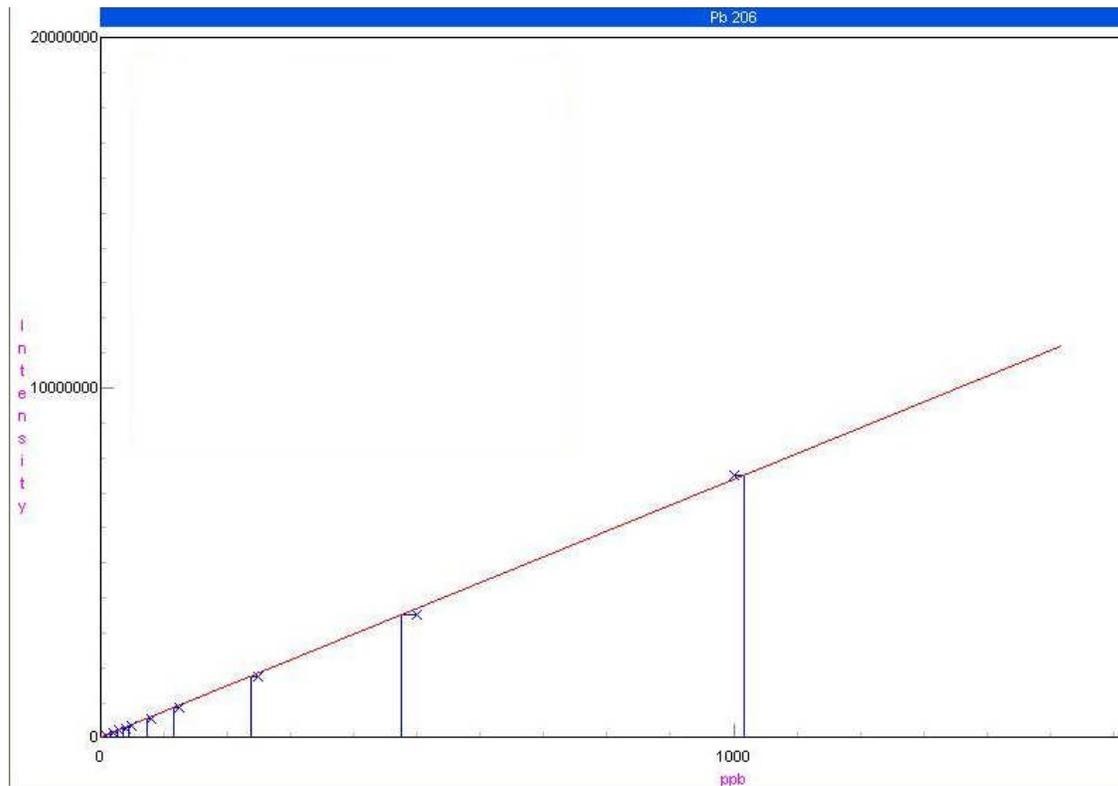


Gráfico 2. Curva de Calibración de Pb 207.

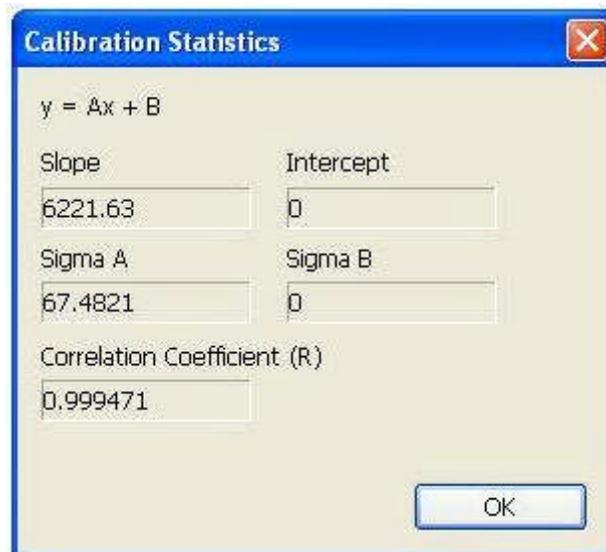
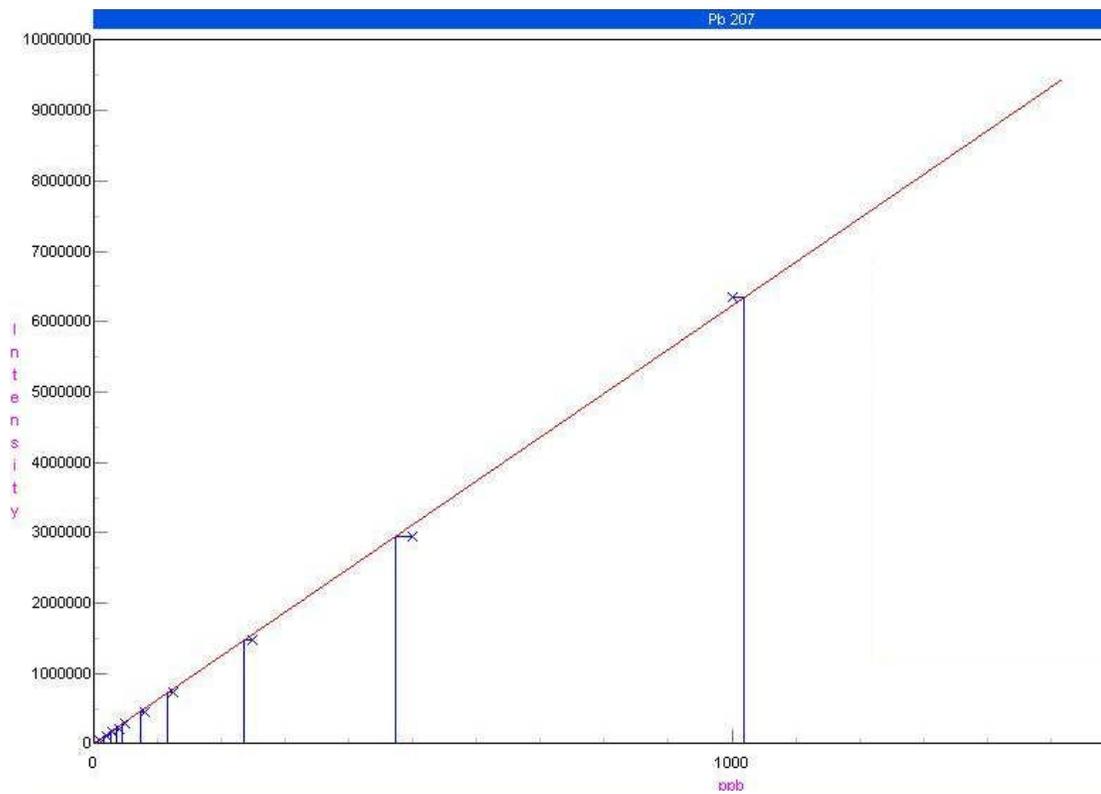


Gráfico 3. Curva de Calibración de Pb 208.

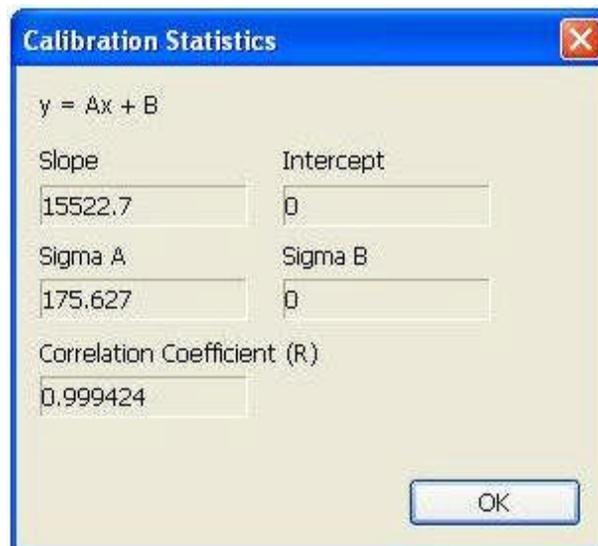
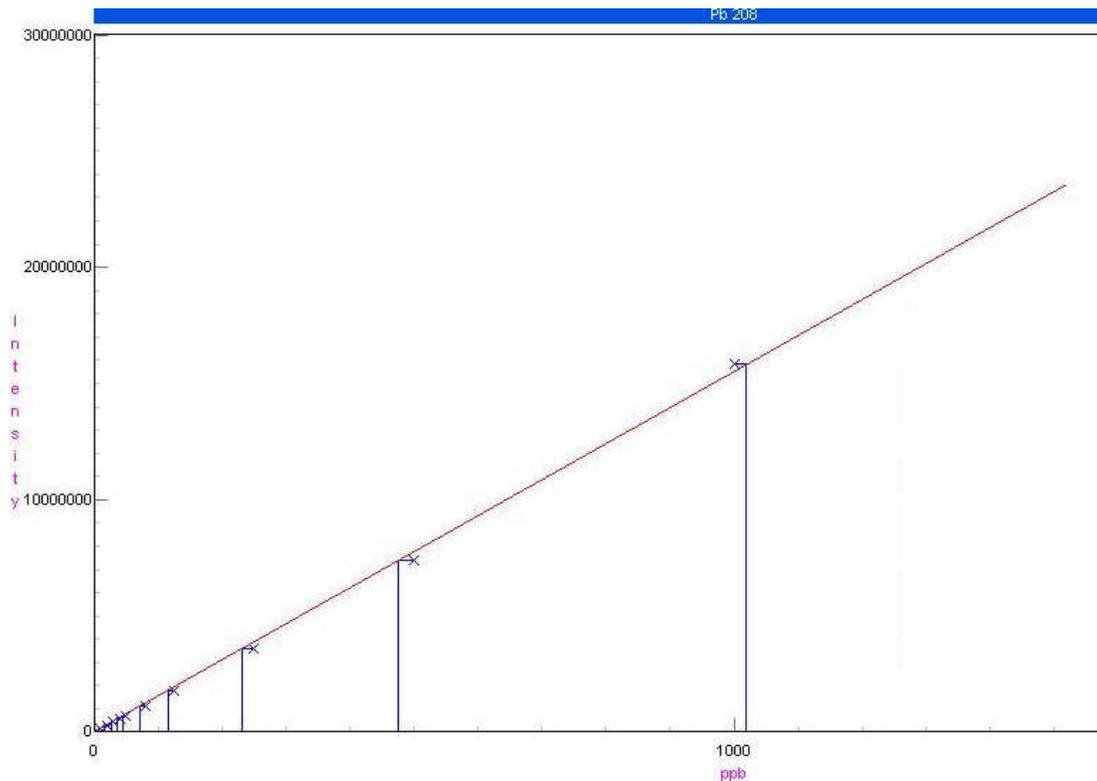


Gráfico 4. Curva de Calibración de Ba 137.

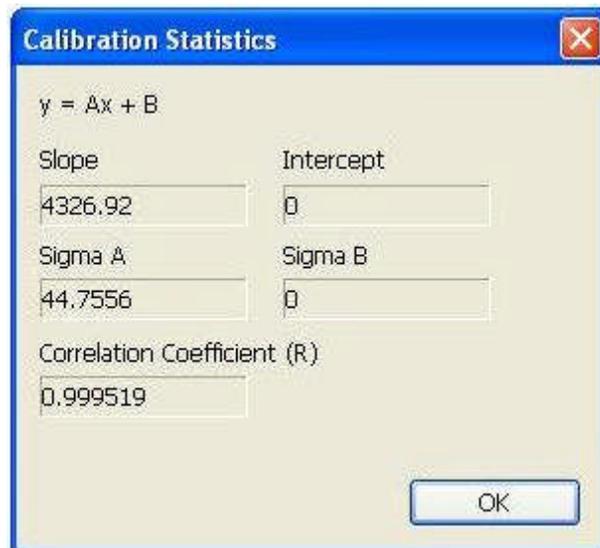
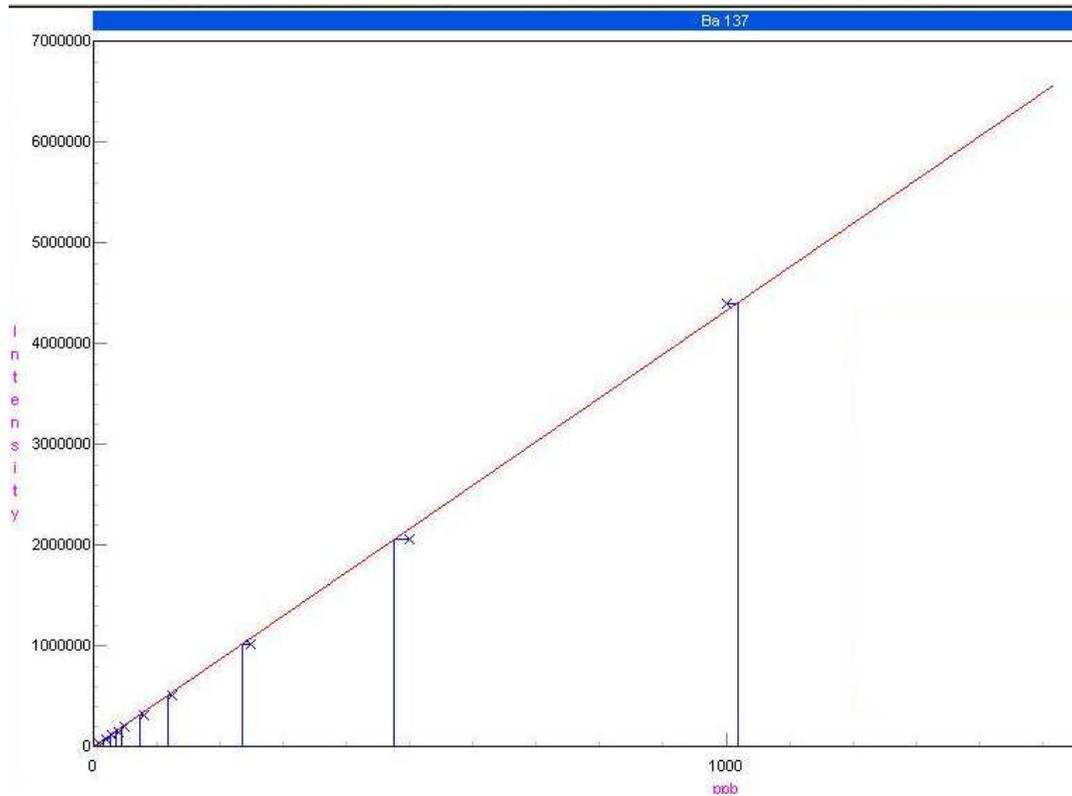


Gráfico 5. Curva de Calibración de Ba 138.

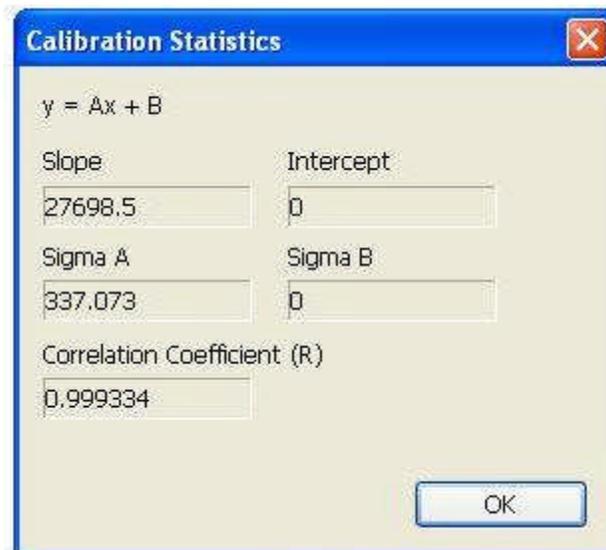
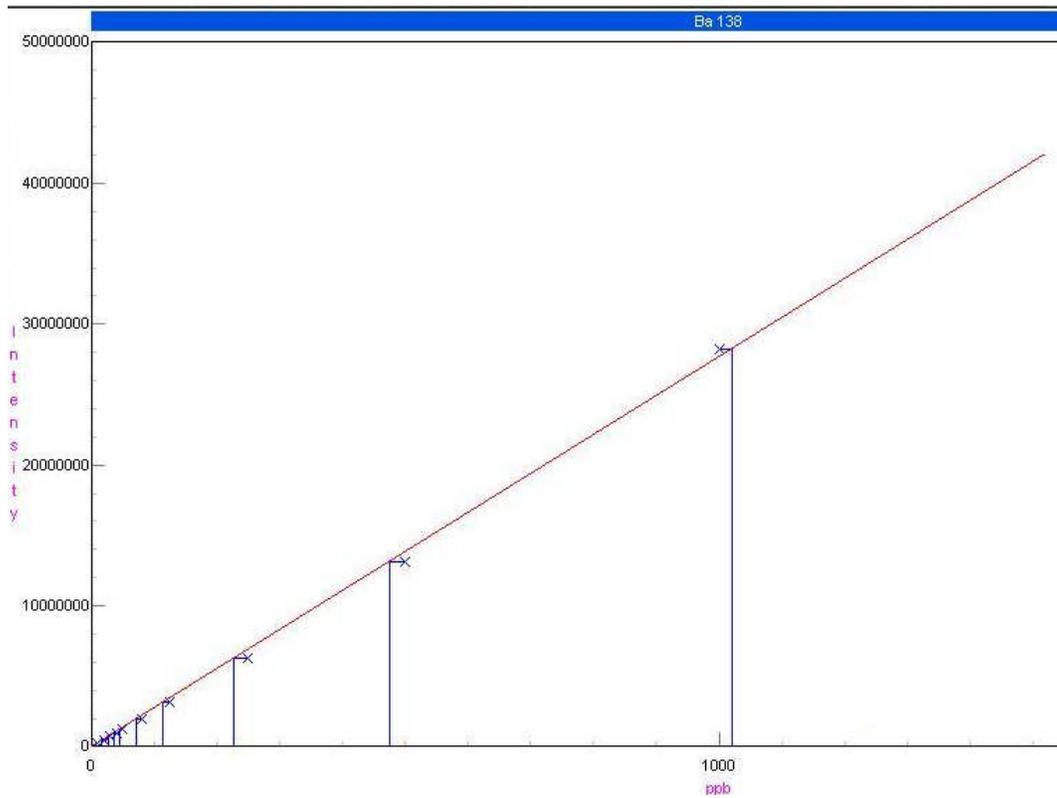


Gráfico 6. Curva de Calibración de Sb 121.

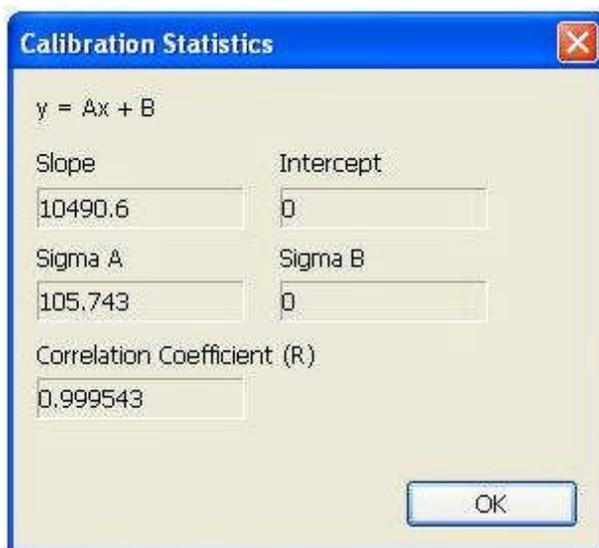
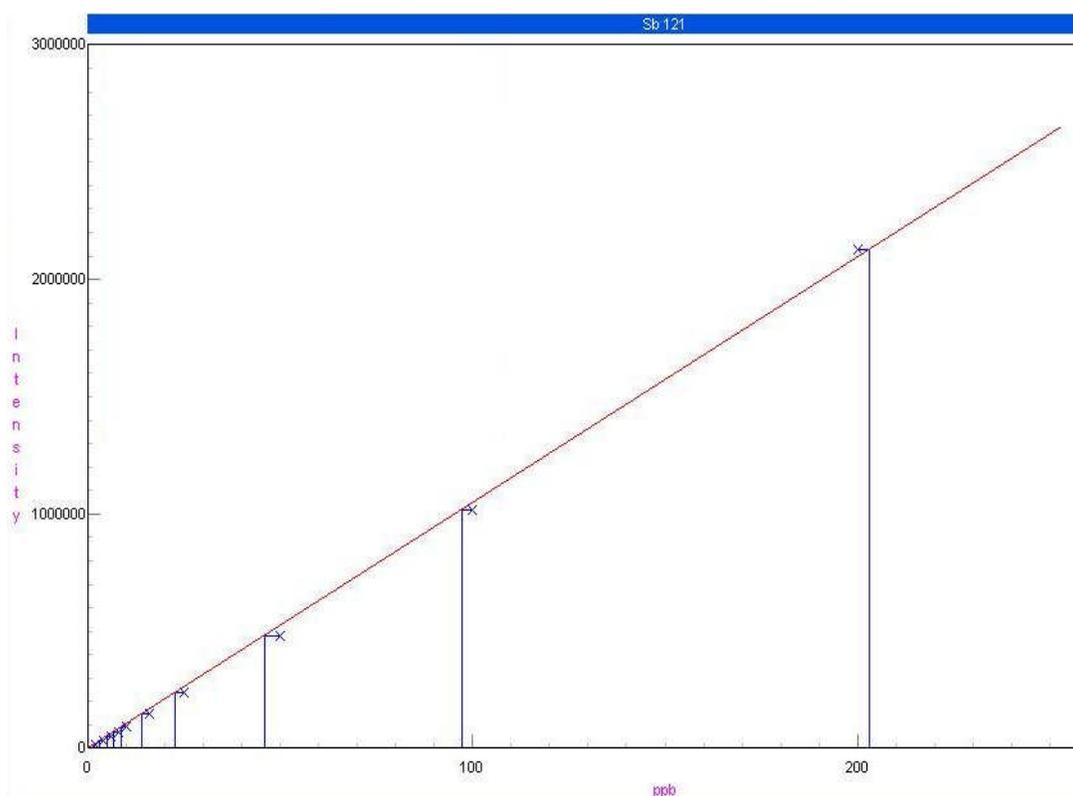
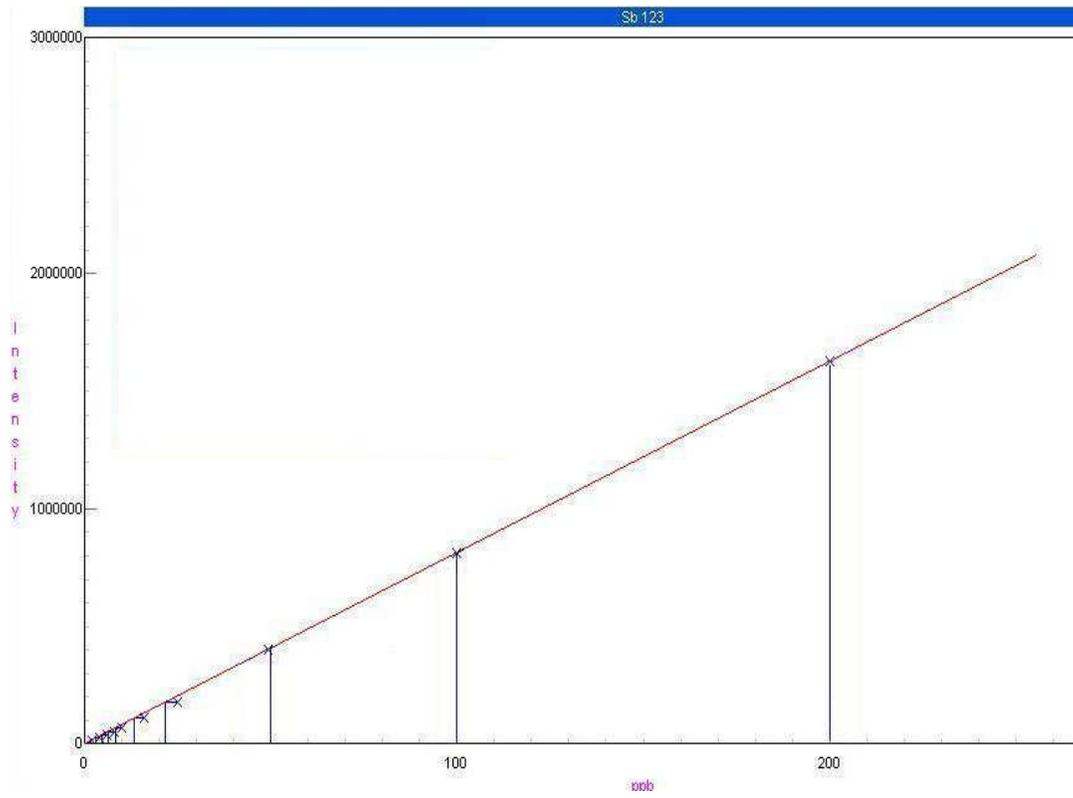


Gráfico 7. Curva de Calibración de Sb 123.



Calibration Statistics

$y = Ax + B$

Slope	Intercept
7456.5	0
Sigma A	Sigma B
84.6651	0

Correlation Coefficient (R)

0.999613

OK

LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO

Tabla 7. Resultados para el Límite de detección del método (LDM), en ppb.

No.	Pb	Ba	Sb
1	0,440	0,017	0,035
2	0,440	0,017	0,033
3	0,464	0,020	0,040
Media	0,448	0,018	0,036
S*	0,011	0,001	0,003
LDM	0,0380	0,0047	0,0098

PRECISIÓN

Tabla 8. Resultados para determinar la precisión del método, en ppb.

No.	Pb	Ba	Sb
1	81,594	83,362	16,962
2	82,388	83,793	17,194
3	82,052	84,603	17,277
Media	82,011	83,919	17,144
S	0,399	0,630	0,163
C.V.	0,486	0,751	0,953

RECUPERACIÓN DE ADICIÓN DE ESTÁNDAR

Tabla 9. Resultados para la recuperación del estándar adicionado.

No.	Pb	Ba	Sb
1	50,632	51,807	10,618
2	50,653	52,075	10,641
3	50,712	52,179	10,728
Media	50,666	52,020	10,662
S	0,042	0,192	0,058

* Desviación estándar

MUESTRAS POSITIVAS

Tabla 10. Resultados en ppb de la determinación de Pb en muestras positivas, a t=0 h.

MUESTRA	PLOMO			
	*DD	PD	DI	PI
1	983,3	978,3	709,3	2175,3
2	828,3	1214,6	638,5	1301,1
3	426,9	803,7	384,4	975,1
4	319,4	739,7	588,1	493,3
5	71,7	413,0	114,5	268,7
x	525,9	829,8	487,0	1042,7
S	374,0	296,9	240,8	750,8

Tabla 11. Resultados en ppb de la determinación de Pb en muestras positivas, a t=2 h.

MUESTRA	PLOMO			
	DD	PD	DI	PI
6	99,7	124,3	98,7	162,5
7	83,3	79,0	80,8	132,5
8	157,5	145,5	103,2	276,8
9	86,1	170,8	107,3	157,9
10	107,2	180,4	79,9	204,0
x	106,8	140,0	94,0	186,8
S	30,0	40,5	12,8	56,5

Tabla 12. Resultados en ppb de la determinación de Pb en muestras positivas, a t=4 h.

MUESTRA	PLOMO			
	DD	PD	DI	PI
11	133,2	233,5	158,4	277,8
12	181,3	206,2	157,7	245,3
13	124,2	282,3	92,2	214,6
14	87,8	134,1	67,3	108,7
15	193,9	267,3	146,7	320,1
x	144,1	224,7	124,5	233,3
S	43,5	58,7	42,0	79,9

* DD: Dorsal Derecho, PD: Palmar Derecho, DI: Dorsal Izquierdo, PI: Palmar Izquierdo

Tabla 13. Resultados en ppb de la determinación de Pb en muestras positivas, a t=6 h.

MUESTRA	PLOMO			
	DD	PD	DI	PI
16	139,0	162,8	134,8	155,2
17	148,3	389,7	172,6	453,0
18	216,0	292,7	248,4	370,9
19	157,6	256,1	173,8	312,6
20	239,3	232,2	213,9	327,1
x	180,0	266,7	188,7	323,8
S	44,7	83,5	43,5	108,9

Tabla 14. Resultados en ppb de la determinación de Ba en muestras positivas, a t=0 h.

MUESTRA	BARIO			
	DD	PD	DI	PI
1	83,2	84,3	79,8	175,0
2	102,9	191,4	97,1	140,9
3	77,7	142,4	70,4	217,8
4	55,5	170,2	68,5	70,4
5	56,3	201,4	77,3	147,3
x	75,1	157,9	78,6	150,3
S	19,9	47,0	11,3	54,0

Tabla 15. Resultados en ppb de la determinación de Ba en muestras positivas, a t=2 h.

MUESTRA	BARIO			
	DD	PD	DI	PI
6	51,7	101,3	71,5	113,7
7	61,1	56,5	58,0	121,3
8	105,0	150,4	82,6	200,7
9	70,0	125,2	78,0	127,5
10	58,3	103,6	50,7	118,5
x	69,2	107,4	68,2	136,3
S	21,1	34,7	13,5	36,3

Tabla 16. Resultados en ppb de la determinación de Ba en muestras positivas, a t=4 h.

MUESTRA	BARIO			
	DD	PD	DI	PI
11	95,3	124,9	91,3	163,5
12	88,7	113,4	101,5	160,2
13	85,1	168,0	64,5	131,3
14	65,2	118,9	50,6	105,9
15	85,6	123,3	64,8	126,3
x	84,0	129,7	74,6	137,5
S	11,3	21,9	21,1	24,3

Tabla 17. Resultados en ppb de la determinación de Ba en muestras positivas, a t=6 h.

MUESTRA	BARIO			
	DD	PD	DI	PI
16	204,0	167,6	111,7	144,4
17	115,6	235,2	119,1	222,7
18	167,2	232,0	163,0	262,5
19	101,9	194,8	101,3	212,6
20	186,3	162,8	166,2	238,0
x	155,0	198,5	132,3	216,0
S	44,5	34,3	30,2	44,3

Tabla 18. Resultados en ppb de la determinación de Sb en muestras positivas, a t=0 h.

MUESTRA	ANTIMONIO			
	DD	PD	DI	PI
1	12,8	14,4	10,4	32,2
2	16,6	39,0	15,0	31,3
3	12,2	34,9	9,7	61,4
4	5,2	26,7	6,2	11,0
5	3,9	45,9	5,6	20,8
x	10,1	32,2	9,4	31,3
S	5,4	12,1	3,8	18,9

Tabla 19. Resultados en ppb de la determinación de Sb en muestras positivas, a t=2 h.

MUESTRA	ANTIMONIO			
	DD	PD	DI	PI
6	2,4	3,5	2,2	3,8
7	2,5	2,8	2,1	3,7
8	9,7	6,3	3,6	12,7
9	4,5	15,1	6,8	15,7
10	5,8	8,9	3,5	9,2
x	5,0	7,3	3,6	9,0
S	3,0	5,0	1,9	5,3

Tabla 20. Resultados en ppb de la determinación de Sb en muestras positivas, a t=4 h.

MUESTRA	ANTIMONIO			
	DD	PD	DI	PI
11	4,4	5,9	3,9	7,5
12	6,4	9,9	6,2	14,9
13	6,6	15,6	4,7	10,1
14	7,9	12,0	4,5	9,0
15	7,2	11,7	6,1	13,2
x	6,5	11,0	5,1	10,9
S	1,3	3,5	1,0	3,1

Tabla 21. Resultados en ppb de la determinación de Sb en muestras positivas, a t=6 h.

MUESTRA	ANTIMONIO			
	DD	PD	DI	PI
16	5,5	9,0	4,3	6,5
17	5,5	13,9	8,9	26,2
18	10,5	13,2	10,5	16,6
19	5,0	8,4	4,9	11,5
20	6,9	6,0	5,9	10,5
x	6,7	10,1	6,9	14,3
S	2,3	3,3	2,7	7,6

Tabla 22. Promedios de la determinación de Pb en ppb, a los diferentes tiempos de toma de muestra.

Tiempo (horas)	Plomo			
	DD	PD	DI	PI
0	639,4	934,0	580,1	1236,2
2	106,8	140,0	94,0	186,8
4	144,1	224,7	124,5	233,3
6	180,0	266,7	188,7	323,8

Tabla 23. Promedios de la determinación de Ba en ppb, a los diferentes tiempos de toma de muestra.

Tiempo (horas)	Bario			
	DD	PD	DI	PI
0	79,8	147,1	78,9	151,0
2	69,2	107,4	68,2	136,3
4	84,0	129,7	74,6	137,4
6	155,0	198,5	132,3	216,0

Tabla 24. Promedios de la determinación de Sb en ppb, a los diferentes tiempos de toma de muestra.

Tiempo (horas)	Antimonio			
	DD	PD	DI	PI
0	11,7	28,7	10,3	34,0
2	5,0	7,3	3,6	9,0
4	6,5	11,0	5,1	11,0
6	6,7	10,1	6,9	14,3

MUESTRAS NEGATIVAS

Tabla 25. Promedios de la determinación de Pb en ppb, en las diferentes actividades laborales.

Actividad laboral	Plomo			
	DD	PD	DI	PI
Amas de casa	30,7	22,6	16,0	19,8
Secretarias	9,4	23,3	12,6	22,6
Informática	13,4	32,9	15,2	31,9
Electricistas	151,8	267,9	139,5	301,3
Gasolineros	109,0	298,6	175,0	236,1
Hojalateros	161,3	239,1	197,9	259,2
Mecánicos	2856,7	16006,9	2615,9	2542,5

Tabla 26. Promedios de la determinación de Ba en ppb, en las diferentes actividades laborales.

Actividad laboral	Bario			
	DD	PD	DI	PI
Amas de casa	41,8	52,7	34,4	58,8
Secretarias	24,9	31,6	25,0	30,7
Informática	19,5	26,7	19,2	29,4
Electricistas	54,8	91,7	50,5	92,5
Gasolineros	124,0	241,5	123,7	206,5
Hojalateros	762,8	922,7	967,2	1134,3
Mecánicos	738,8	1204,1	525,1	965,9

Tabla 27. Promedios de la determinación de Sb en ppb, en las diferentes actividades laborales.

Actividad laboral	Antimonio			
	DD	PD	DI	PI
Amas de casa	0,854	1,003	0,642	0,996
Secretarias	0,598	1,219	0,606	1,016
Informática	0,783	1,975	0,787	1,984
Electricistas	1,588	2,828	1,516	3,129
Gasolineros	6,8	13,5	5,6	11,2
Hojalateros	3,7	5,7	4,4	6,3
Mecánicos	75,2	92,1	59,5	60,3

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Método analítico

Las curvas de calibración siguen la formula general: $y = mx + b$. Como resultados de las curvas de calibración se obtuvieron coeficientes de correlación mayores a 0,999 para todos los elementos, pendientes con valores diferentes de cero y valores de ordenada al origen igual a cero, por lo que las curvas de calibración obtenidas cumplen con los criterios de aceptación.

Los LDM obtenidos para Pb, Ba y Sb son 0,0380, 0,0047 y 0,0098 ppb ($\mu\text{g/L}$), (Tabla 28); estos valores están por encima de los límites de detección del instrumento (LDI) reportados [24] y por debajo de las concentraciones obtenidas del blanco.

Tabla 28. Límites de Detección del Instrumento y del Método, en ppb, al 99% de confianza.

ELEMENTO	LDI	LDM
Pb	0,00004	0,0380
Ba	0,00002	0,0047
Sb	0,0009	0,0098

En la reproducibilidad del método (precisión), se obtuvieron coeficientes de variación de 0,486, 0,751 y 0,953%, para Pb, Ba y Sb, respectivamente. Por lo que estos resultados son menores al 5% requerido para este método.

Los datos obtenidos de linealidad, límite de detección y precisión nos indican que este método es adecuado para poder obtener resultados confiables en las lecturas de las muestras a analizar.

Eficiencia de recuperación

De la Tabla 9 se obtuvo una eficiencia de recuperación de $106,62 \pm 7\%$ para Sb, $104,04 \pm 4\%$ para Ba y $101,33 \pm 2\%$ para Pb, de donde observamos que las

recuperaciones son completas, por lo que el procedimiento realizado para la extracción de las muestras es el adecuado.

Tabla 29. Porcentaje de recuperación de Pb, Ba y Sb en las telas.

	Pb	Ba	Sb
Adición	0,5 µg	0,5 µg	0,1 µg
Recuperación	0,507 µg	0,520 µg	0,107 µg
% recuperado	101,33	104,04	106,62

MUESTRAS POSITIVAS

En el Gráfico 8, se aprecian las concentraciones de plomo obtenidas al tomarse las muestras en un tiempo “t=0”, las cuales disminuyen con el paso del tiempo, como se observa en los Gráficos 9, 10 y 11.

Gráfico 8. Concentración de Pb, en ppb, inmediatamente después del disparo.

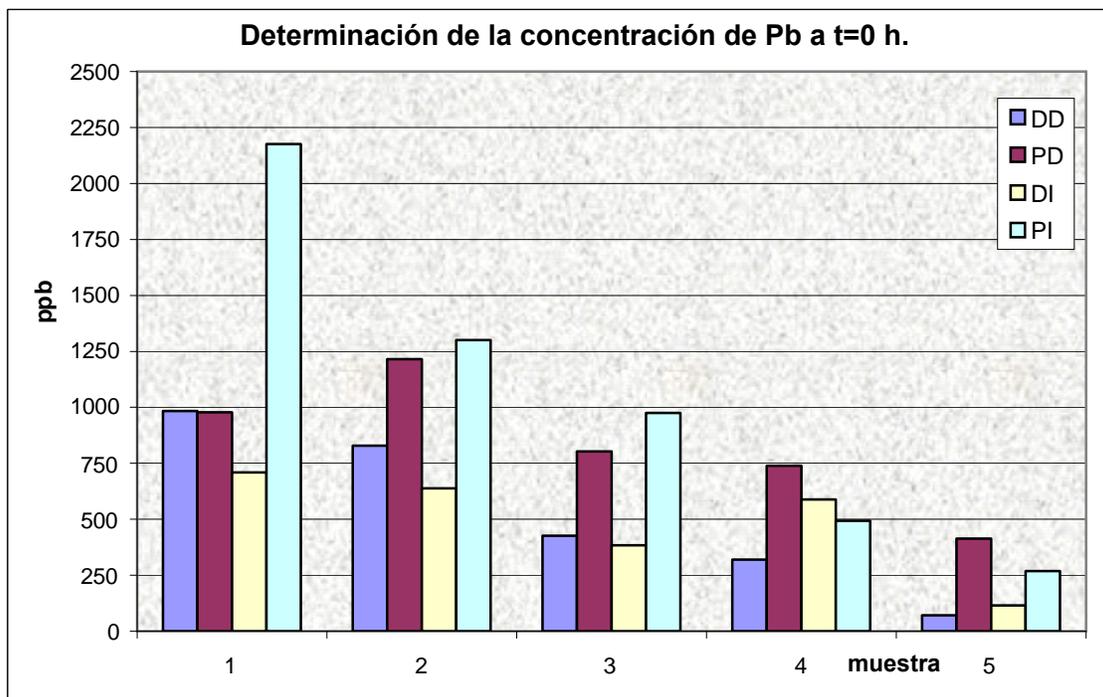


Gráfico 9. Concentración de Pb, en ppb, 2 horas después del disparo.

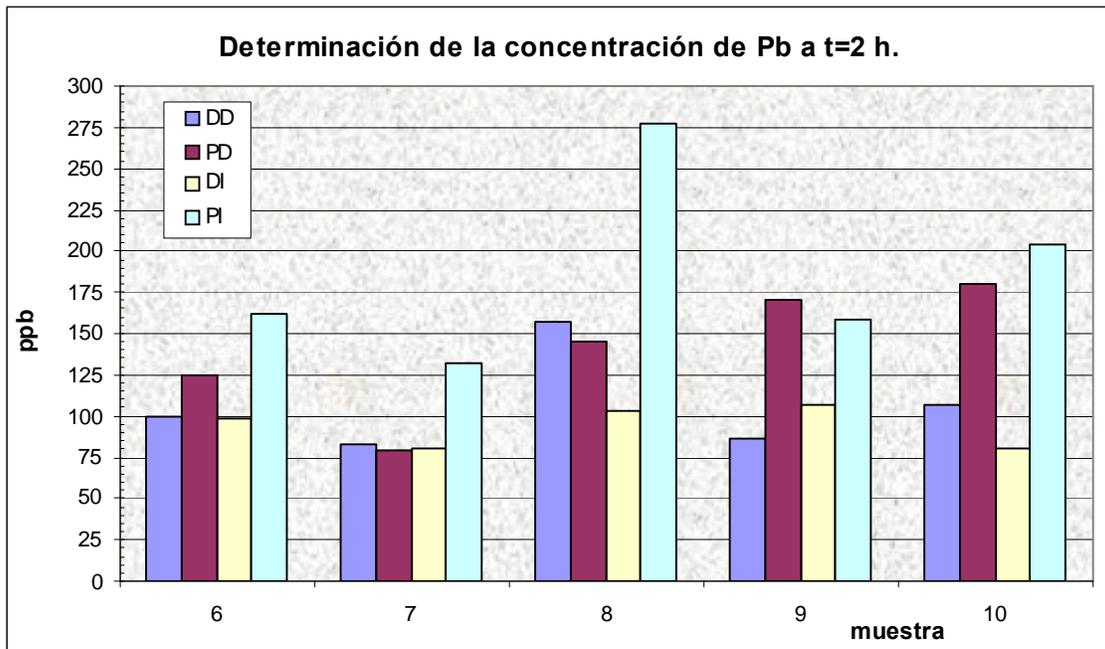


Gráfico 10. Concentración de Pb, en ppb, 4 horas después del disparo.

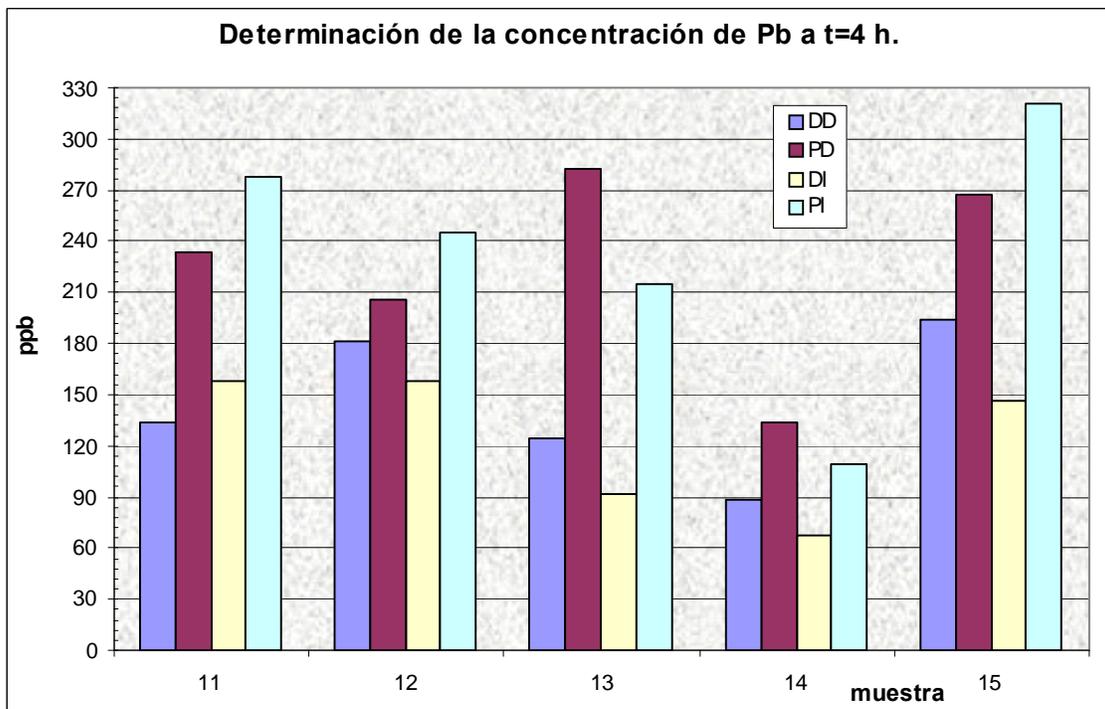
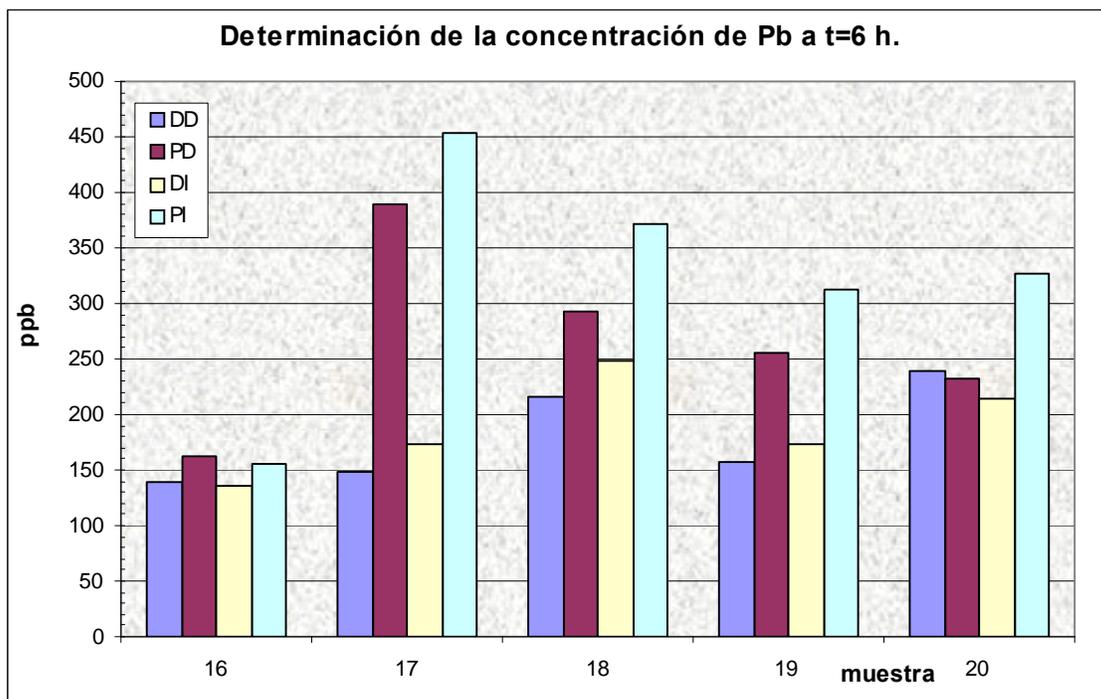


Gráfico 11. Concentración de Pb, en ppb, 6 horas después del disparo.



En todas las muestras, se observa que los residuos se encuentran en ambas manos, debido a que el disparo se realizó a dos manos, guardando cierta relación entre la dorsal derecha e izquierda y entre la palmar derecha e izquierda, aunque en la zona palmar las concentraciones son mayores que en la zona dorsal.

En las concentraciones de plomo obtenidas a los diferentes tiempos de toma de muestra, se aprecia claramente que si se toman las muestras inmediatamente después del disparo (Gráfico 8) se encuentran concentraciones en su mayoría altas y que posterior a las dos horas existe una disminución considerable, misma que se mantiene de manera regular hasta las 6 horas (Gráficos 9, 10 y 11).

Los gráficos 12, 13, 14 y 16 muestran las concentraciones de Bario en intervalos de tiempo $t = 0, 2, 4$ y 6 horas, respectivamente; sin embargo no se observan cambios considerables en la concentración para estos intervalos de tiempo analizados.

Gráfico 12. Concentración de Ba, en ppb, inmediatamente después del disparo.

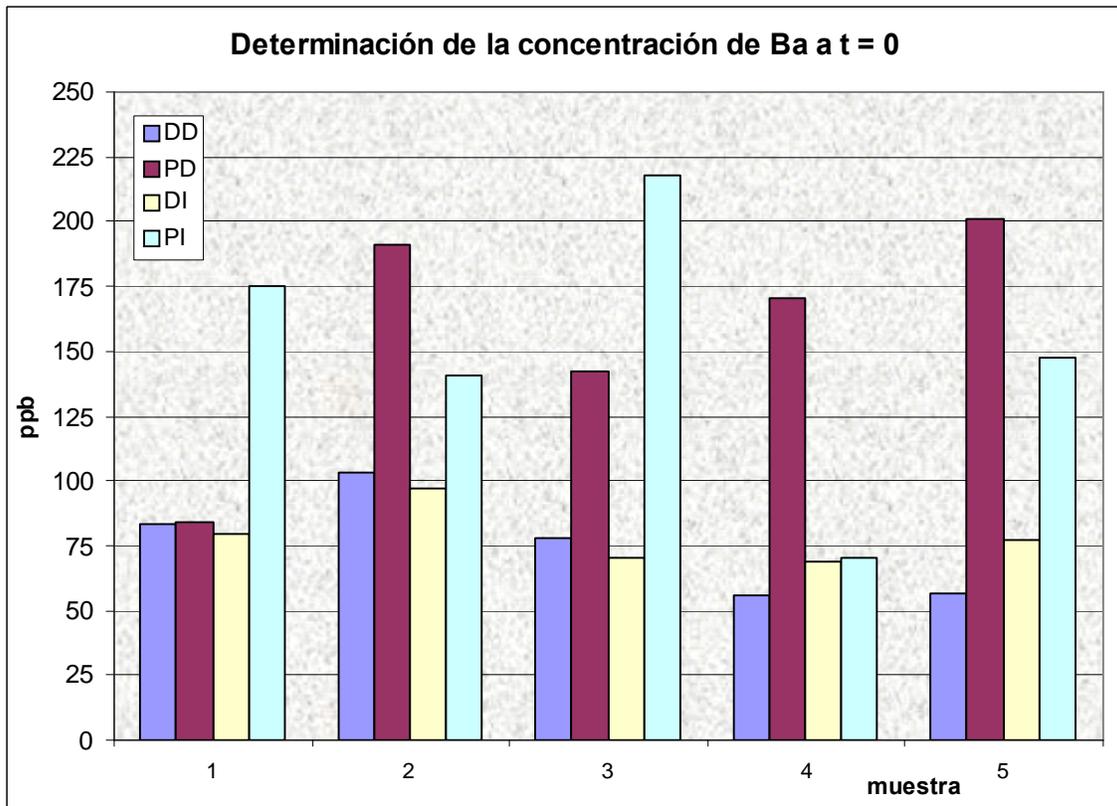


Gráfico 13. Concentración de Ba, en ppb, 2 horas después del disparo.

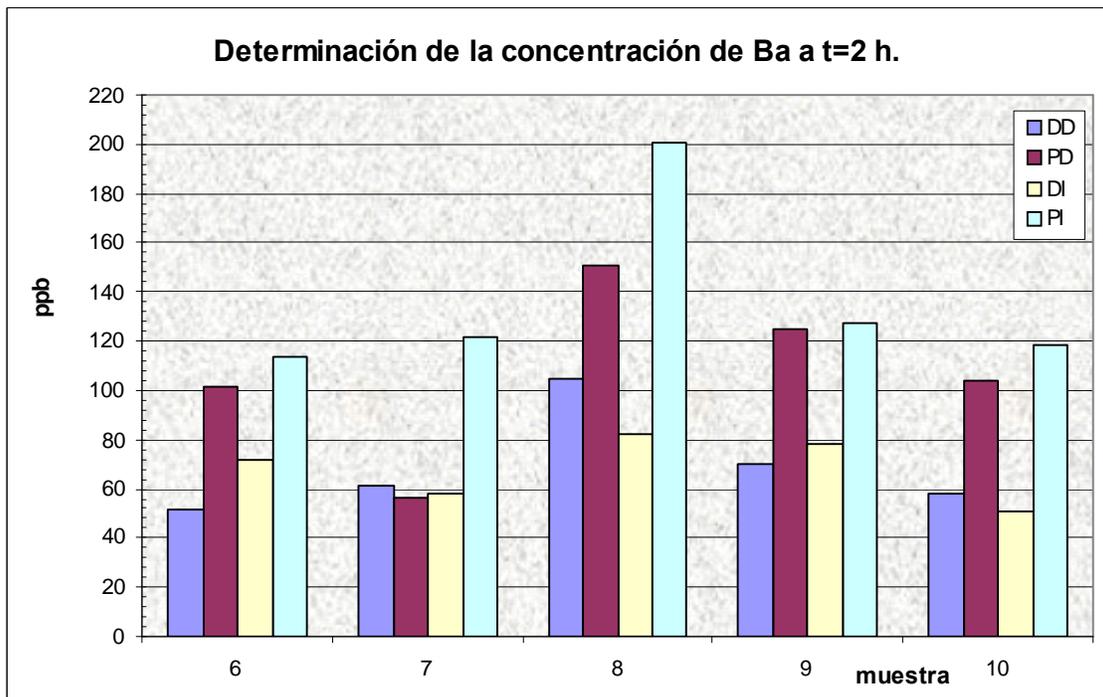


Gráfico 14. Concentración de Ba, en ppb, 4 horas después del disparo.

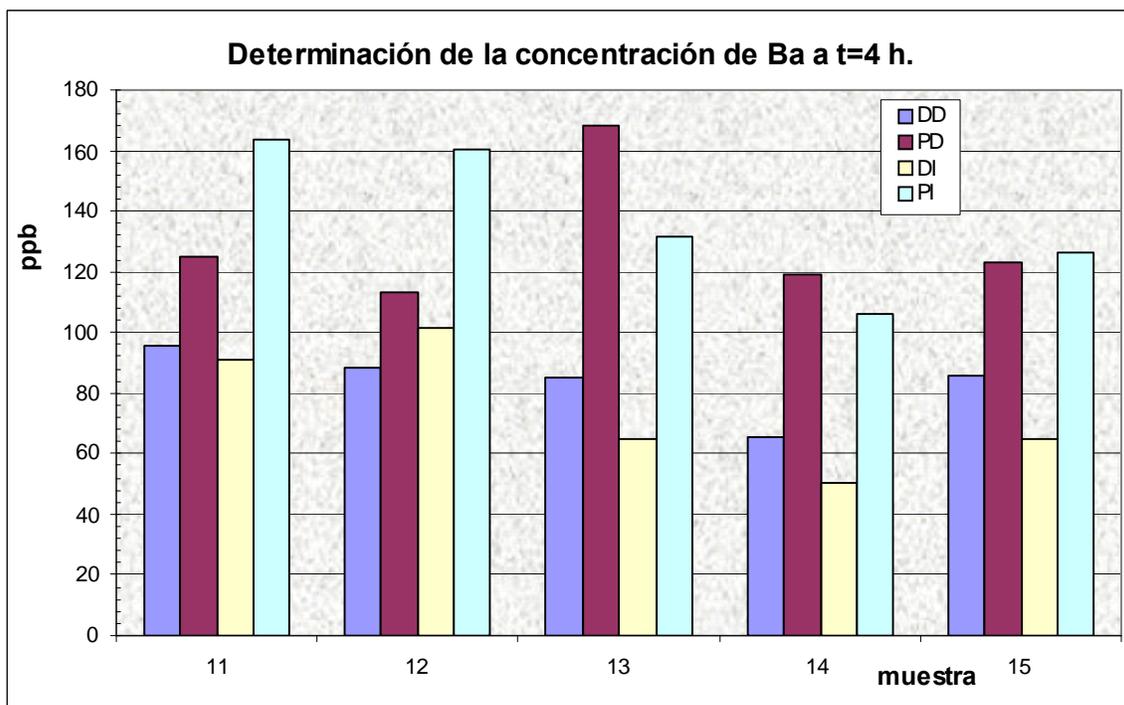
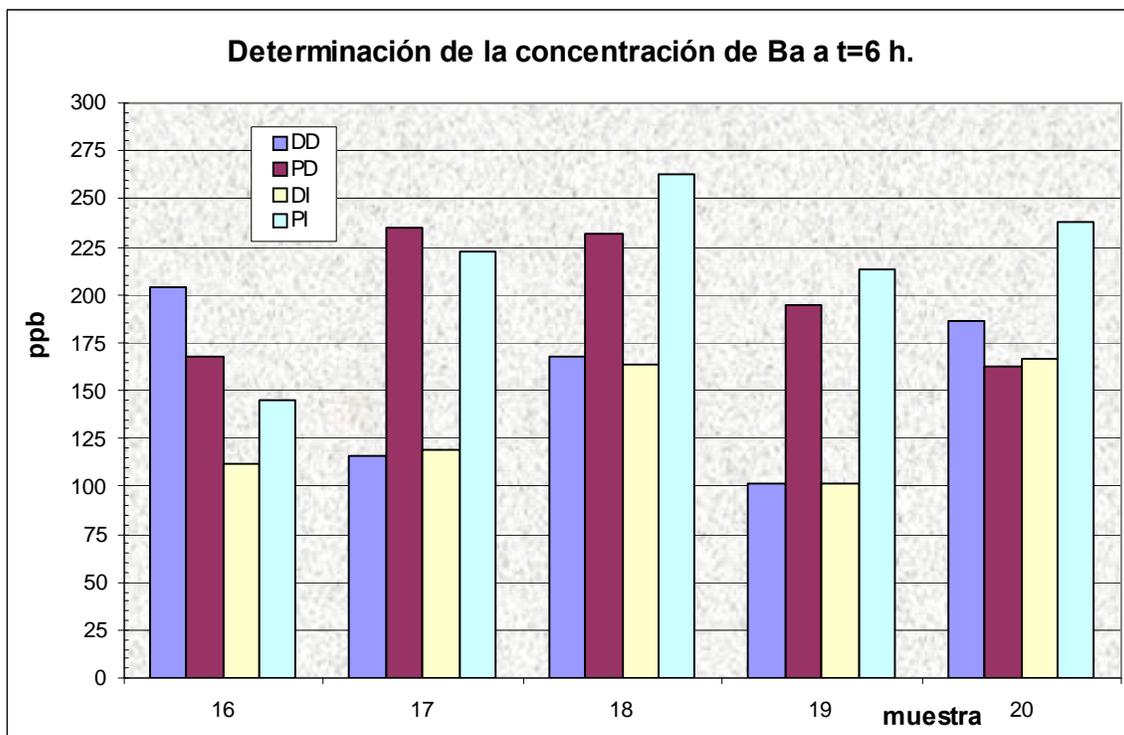


Gráfico 15. Concentración de Ba, en ppb, 6 horas después del disparo.



Las determinaciones de Antimonio se aprecian en los Gráficos 16, 17, 18 y 19, a diferentes tiempos de toma de muestra. Como primera interpretación se observa que las concentraciones de Sb son muy bajas con respecto a las de los elementos Pb y Ba.

Gráfico 16. Concentración de Sb, en ppb, inmediatamente después del disparo.

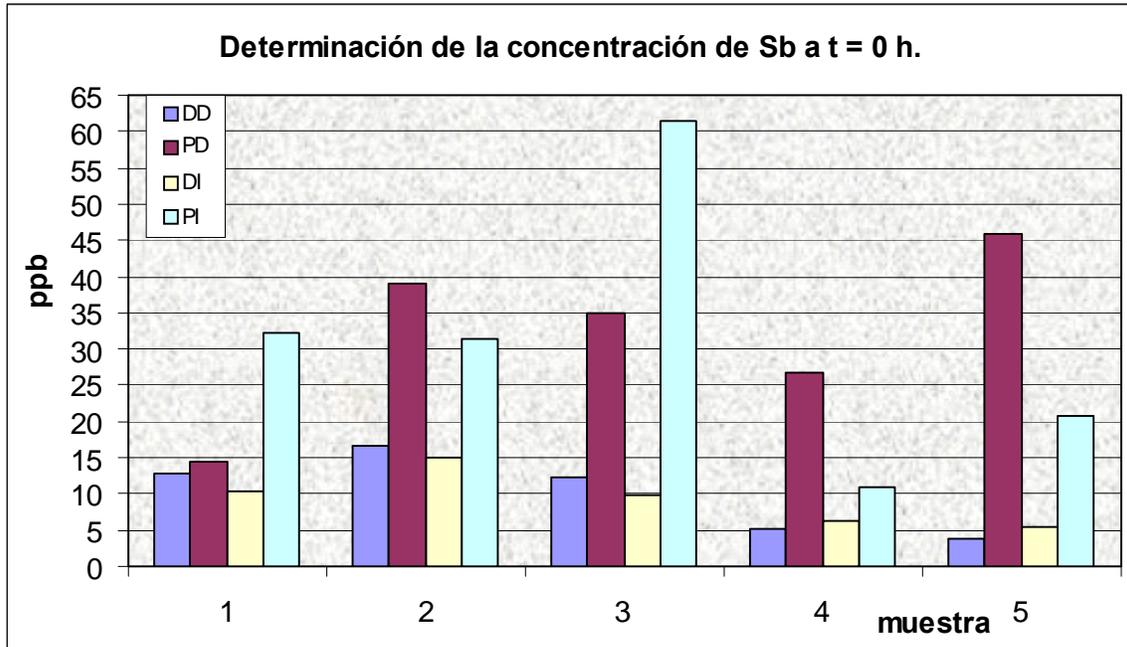


Gráfico 17. Concentración de Sb, en ppb, 2 horas después del disparo.

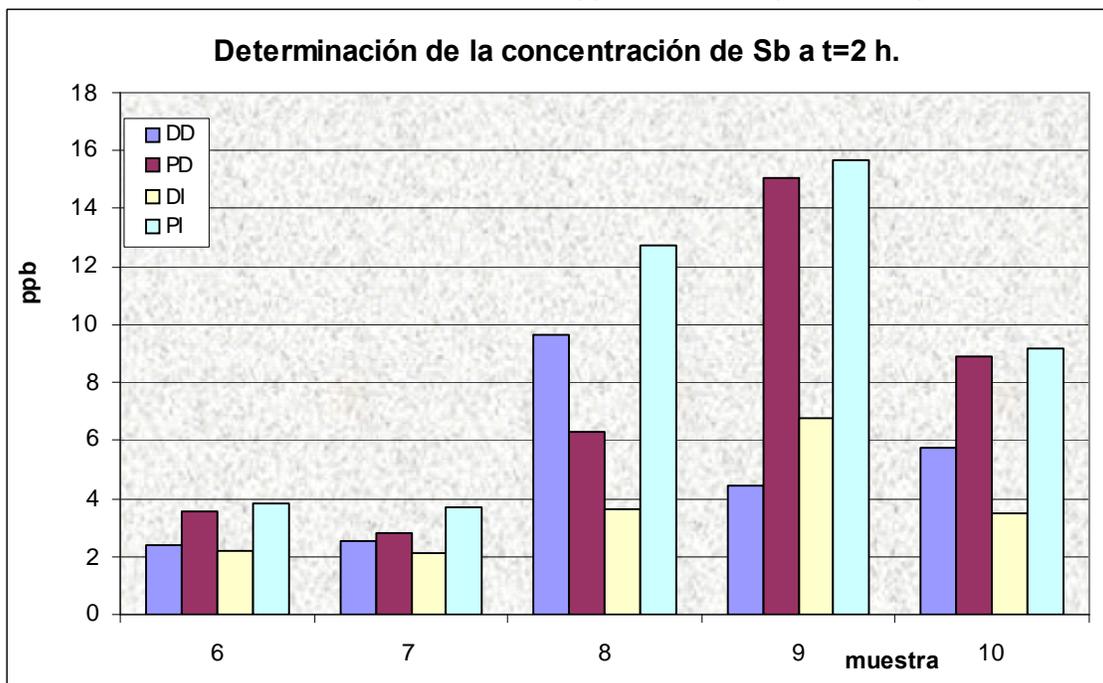


Gráfico 18. Concentración de Sb, en ppb, 4 horas después del disparo.

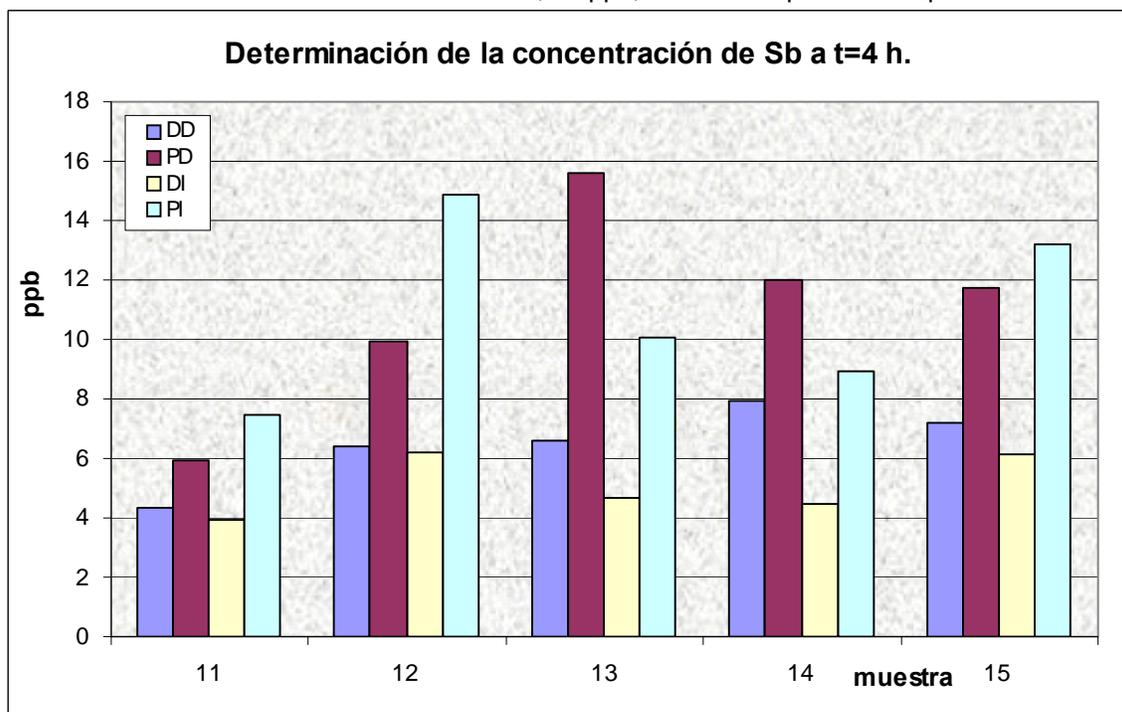
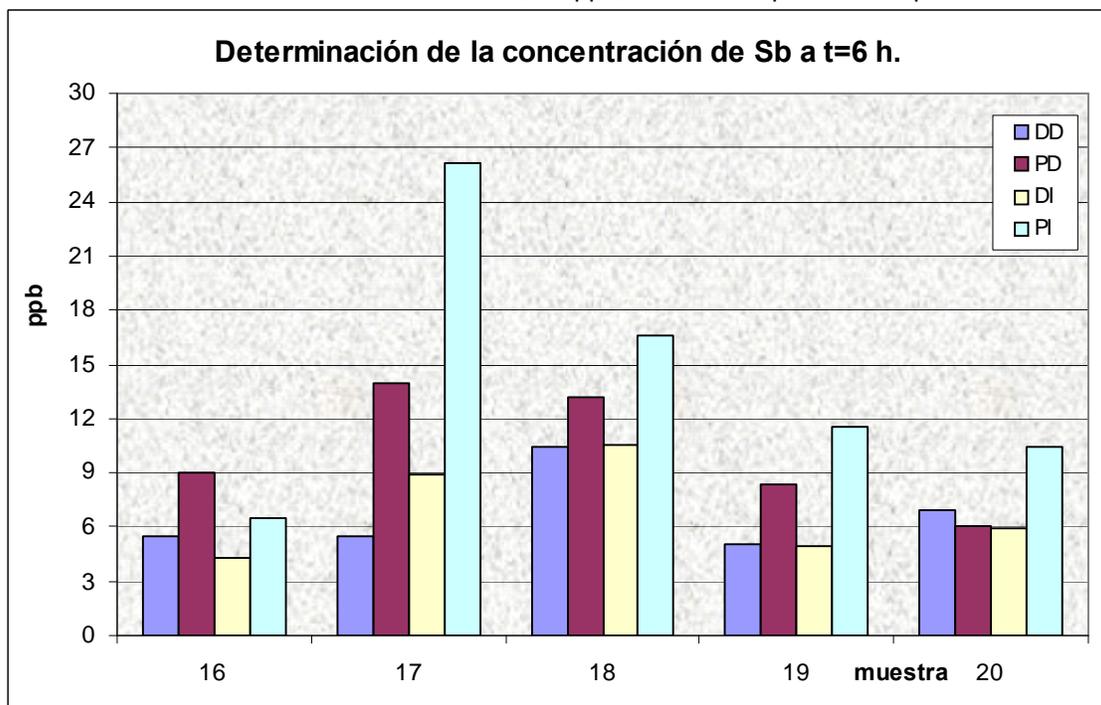


Gráfico 19. Concentración de Sb, en ppb, 6 horas después del disparo.



El Gráfico 20 ilustra de manera representativa la variación del plomo a diferentes tiempos, tomando en consideración los promedios solamente.

Gráfico 20. Concentración promedio de Plomo, en ppb, a los diferentes tiempos de toma de muestra.

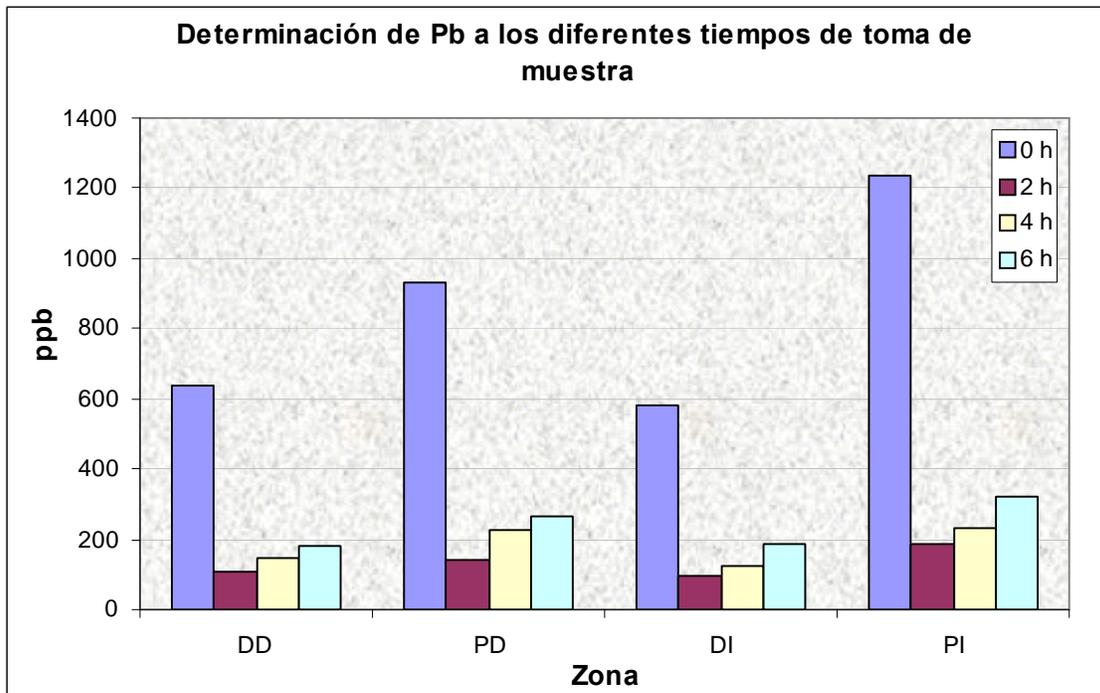
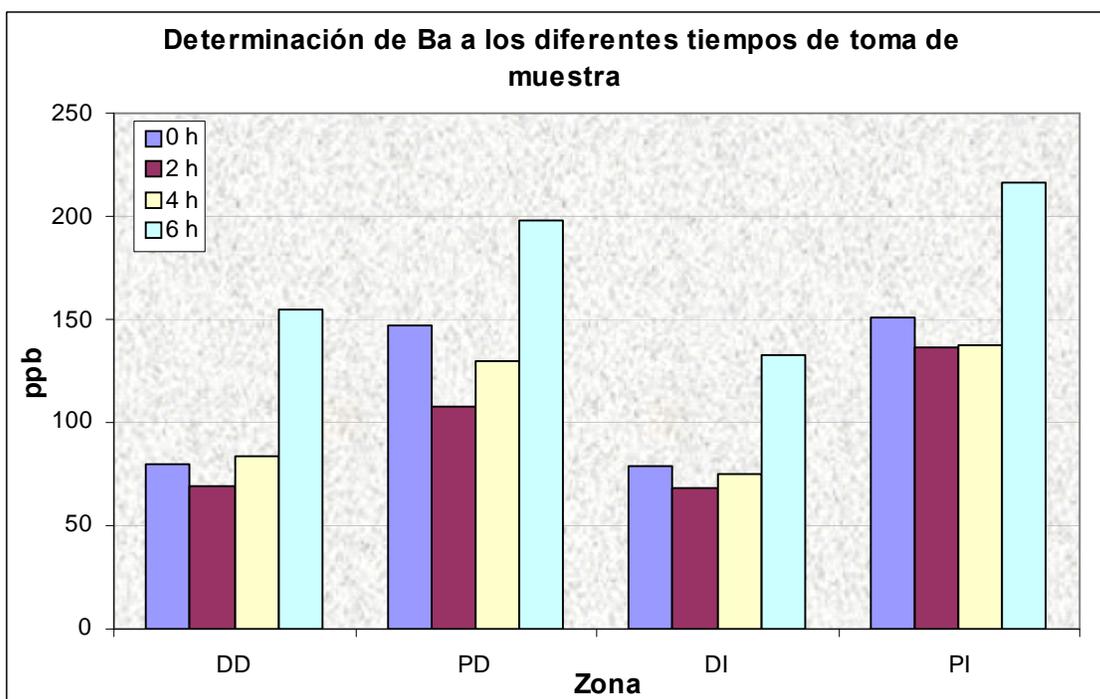


Gráfico 21. Concentración promedio de Bario, en ppb, a los diferentes tiempos de toma de muestra.

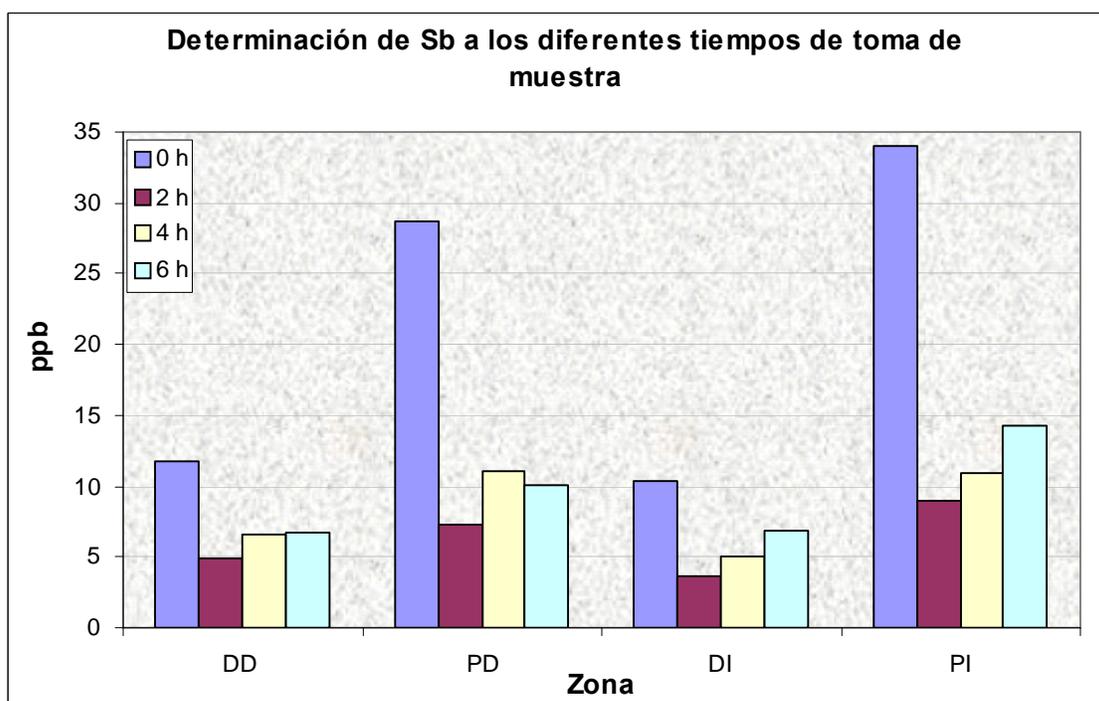


En cuanto a las concentraciones promedio de Bario (Gráfico 21), se observa que éstas son mucho menores que las de Pb y mayores que las del Sb.

Para el Antimonio, al igual que para el Plomo, se observa una disminución en la concentración al cabo de dos horas de realizar el disparo, y aunque las concentraciones encontradas son mucho mas bajas que para Pb y Ba, por debajo de 35 ppb, no se conservan por mucho tiempo ya que al tomar la muestra dos horas después del disparo, se observa una disminución considerable de dicho elemento.

El Gráfico 22 ilustra de manera representativa la variación de la concentración para el antimonio, con respecto a los intervalos de tiempo analizados.

Gráfico 22. Concentración promedio de Antimonio, en ppb, a los diferentes tiempos de toma de muestra.



Aunque en las zonas dorsales se esperaría tener una mayor concentración de los residuos buscados (Pb, Ba y Sb) que en las zonas palmares, debido a que la zona dorsal es la que se encuentra expuesta al momento del disparo, por lo tanto es el

área más expuesta a la maculación de los residuos, en los resultados obtenidos se observa lo contrario.

En general, este comportamiento se mantiene constante y puede explicarse como una posible contaminación externa, debido a que sólo se utilizaron cinco armas para realizar los disparos, además de la manipulación de los cartuchos y el arma al momento de abastecerla.

En base a los resultados obtenidos, se puede decir que la pérdida tan significativa se debe a que los residuos no persisten por mucho tiempo en las manos de las persona y se pierden continuamente como resultado de las actividades normales de la persona, como por ejemplo, el meter las manos a los bolsillos del pantalón, la fricción con los objetos al manipularlos, la sudoración o las diferentes actividades personales, por lo que el muestreo debe hacerse lo más rápido posible.

En la Tabla 30 se muestran los intervalos de concentración obtenidos para los tres elementos analizados, con un disparo efectuado con revólver calibre 38, los cuales pueden ser utilizados como valores de referencia para futuras confrontas.

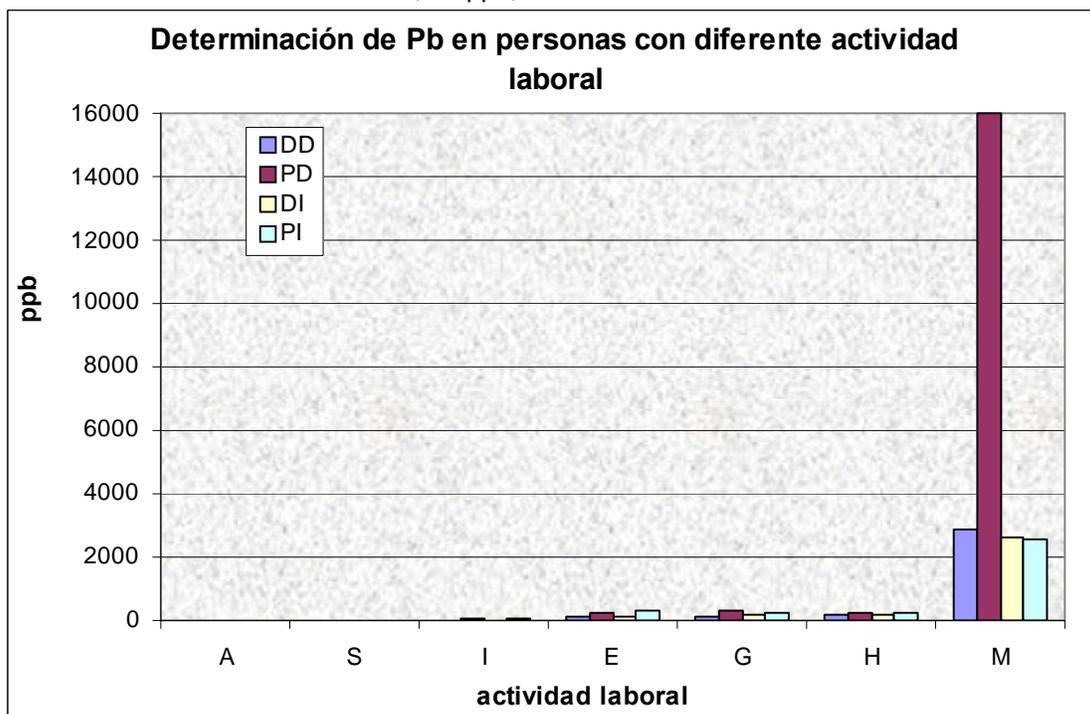
Tabla 30. Intervalos en μg por tela de Pb, Ba y Sb encontrados al realizar un disparo con revólver calibre 38 especial.

Elemento	$\mu\text{g} / \text{L}$	$\mu\text{g} / \text{tela}$
Pb	67,3 – 2175,3	0,7 – 21,8
Ba	50,6 – 262,5	0,5 – 2,6
Sb	2,1 – 61,4	0,021 – 0,614

MUESTRAS NEGATIVAS

En el Gráfico 23, se observa que en cuanto a las concentraciones de Plomo, se tiene que los mecánicos son los que presentan una concentración mayor, seguidos por los hojalateros, electricistas y mecánicos, las amas de casa, secretarias y empleados de informática presentan concentraciones muy bajas, por debajo de las encontradas en personas que dispararon. Si se considera sólo el plomo, por las concentraciones encontradas, los electricistas, gasolineros, hojalateros y mecánicos cumplen con el perfil de una persona que sí disparó.

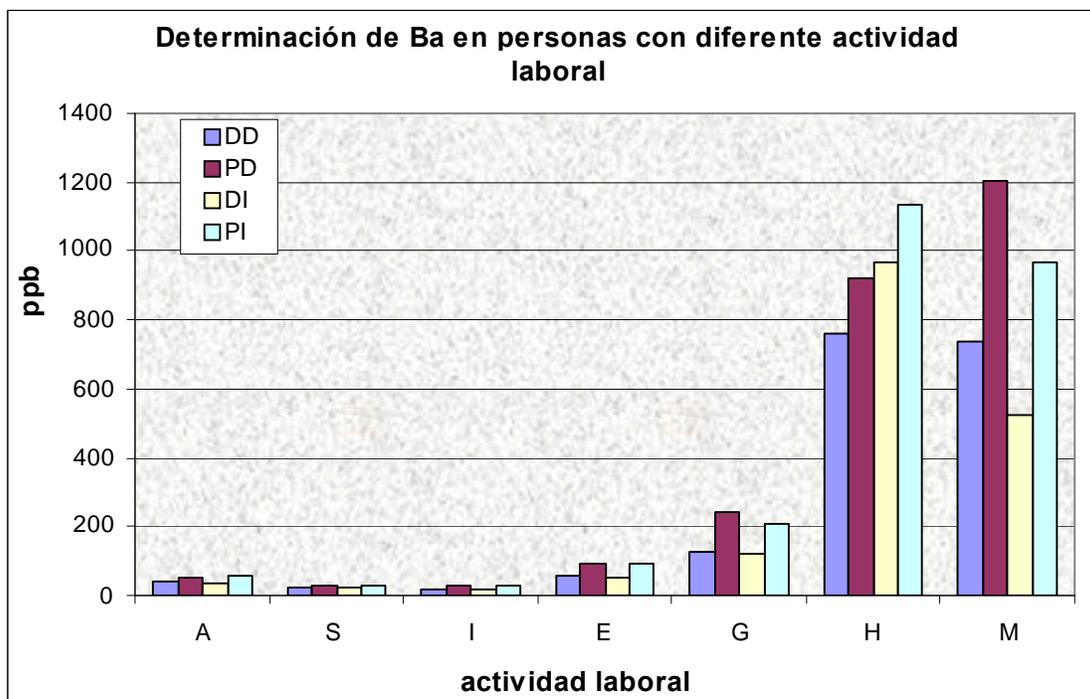
Gráfico 23. Concentración de Plomo, en ppb, encontradas en las diferentes actividades laborales



En cuanto a las determinaciones de Bario (Gráfico 24), se encuentran las concentraciones más altas en personas que realizan trabajos de hojalatería y mecánica. Los gasolineros y electricistas también presentan concentraciones altas, no así para las amas de casa, secretarias y empleados de informática, en comparación con los resultados obtenidos en las muestras positivas, podría decirse que estos últimos no han realizado algún disparo, mientras que los

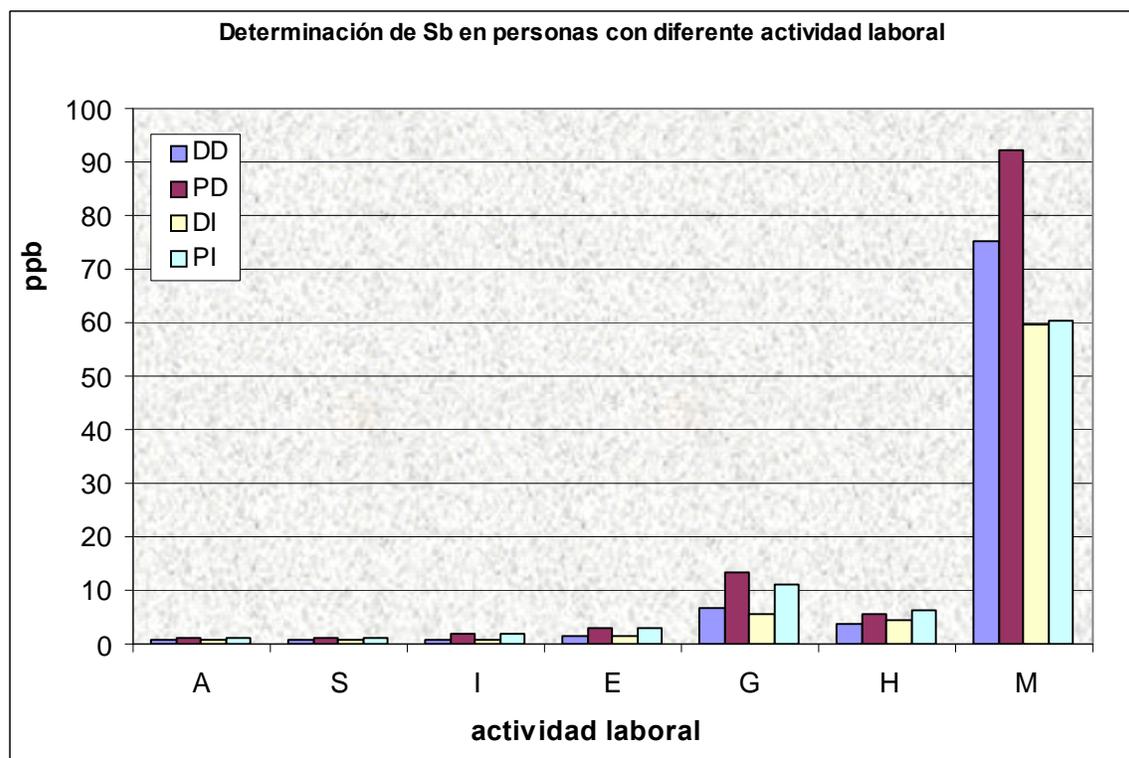
electricistas y gasolineros cubren con el perfil de una persona que sí disparó. Aunque los hojalateros y mecánicos sí presentan concentraciones altas de bario, estos pueden descartarse porque sobrepasan en un 300% el intervalo superior estimado para una persona que disparó.

Gráfico 24. Concentración de Bario, en ppb, encontradas en las diferentes actividades laborales.



En el Gráfico 25 se observa que las concentraciones obtenidas de Antimonio son muy bajas, no rebasan los 100 $\mu\text{g/L}$. Nuevamente, las amas de casa, secretarías y empleados de informática presentan concentraciones menores a los intervalos establecidos para una persona que disparó un arma (Tabla 30). En base a este elemento, las personas que laboran como electricistas, gasolineros, hojalateros y mecánicos podrían confundirse con una persona que realizó un disparo.

Gráfico 25. Concentración de Antimonio, en ppb, encontradas en las diferentes actividades laborales



De acuerdo a los intervalos establecidos en la Tabla 31, si se realiza un análisis de residuos de disparo de arma, buscando Pb, Ba y Sb, por ICP-MS, se tiene que una ama de casa, secretaria o empleado de informática podría diferenciarse fácilmente como una prueba negativa debido a las concentraciones tan bajas de los tres elementos. Un hojalatero o mecánico, de igual manera se diferenciaría y se obtendría una prueba negativa, ya que aunque presenta concentraciones de plomo y antimonio similares, la concentración de bario están muy elevados, por lo

que este elemento es determinante para estos casos. Un electricista o gasolinero poseen concentraciones de los tres elementos analizados, similares a las de una persona que disparo, por lo que un análisis complementario sería necesario para descartar un falso positivo.

Tabla 31. Intervalos en μg por tela de Pb, Ba y Sb encontrados en las diferentes actividades laborales.

MUESTRA	Pb	Ba	Sb
Amas de casa	0,160 - 0,307	0,344 - 0,588	0,006 - 0,010
Secretarias	0,094 - 0,233	0,249 - 0,316	0,006 - 0,012
Informática	0,134 - 0,329	0,192 - 0,267	0,008 - 0,020
Electricistas	1,395 - 3,013	0,505 - 0,925	0,015 - 0,031
Gasolineros	1,090 - 2,986	1,237 - 2,415	0,056 - 0,135
Hojalateros	1,613 - 2,592	7,6 - 11,3	0,037 - 0,063
Mecánicos	25,4 - 160,1	5,2 - 12,0	0,595 - 0,921

Por tanto, se observa que las contaminaciones ambientales u ocupacionales pueden ser un factor importante a considerar, al realizar estudios de este tipo. Así que, puede decirse que aunque la técnica de ICP-MS posee una gran sensibilidad para este tipo de pruebas, y que debido a sus límites de detección, se pueden obtener cuantificaciones confiables, existen otras técnicas como Microscopía Electrónica de Barrido – Rayos X, misma que en caso de muestras dudosas sería una herramienta adecuada para determinar la fuente, en base a un análisis morfológico de las partículas.

Un análisis con ICP-MS y SEM-EDX, sería lo más idóneo para cuantificar e identificar la fuente de Pb, Ba y Sb en muestras dudosas cuyos intervalos de concentraciones sean similares a los obtenidos en el presente estudio.

CONCLUSIONES

Se logró determinar las concentraciones de Pb, Ba y Sb en personas que efectuaron un disparo mediante ICP-MS y se estableció un intervalo de recuperación que asocie la presencia de estos metales con el disparo de un revólver calibre 38 especial.

En base a los resultados obtenidos para personas que efectuaron o no un disparo, fue posible establecer los valores de referencia para los tres metales, observándose algunos casos de falsos positivos para personas que laboran como electricistas y gasolineros.

El método resulto ser exacto, con base a las recuperaciones obtenidas para los tres metales, las cuales son de alrededor del 100%.

El método de extracción junto con la técnica de ICP-MS puede ser planteado como una alternativa de análisis para Pb, Ba y Sb, pero debe estar complementado con otra técnica para eliminar las posibilidades de falsos positivos.

La prueba de ICP-MS es una prueba convincente en los laboratorios forenses para la determinación de Pb, Ba y Sb. Sin embargo, ninguna prueba pericial es plena, todas constituyen una parte complementaria que en conjunto conforman los medios de convicción para el juzgador.

ANEXO 1

Certificado del Estándar de Plomo

PerkinElmer Pure
Atomic Spectroscopy Standard



Certificate of Analysis

PerkinElmer Number: N9300181

Element and Matrix: 1000 ug/mL Barium in HNO₃

Starting Material : Barium Carbonate

Starting Material Lot No: 01061C

Certification Date: SEP - - 2005

Density: 1.009 @ 25.2 C degrees Celsius

Lot No. 12-78BA

Expiration Date:
MAR 30 2008

Trace Metallic Impurities in the Actual Solution via ICP Analysis:

<u>Element</u>	<u>ug/mL</u>	<u>Element</u>	<u>ug/mL</u>	<u>Element</u>	<u>ug/mL</u>
As	<0.03	Cu	<0.001	Pb	0.001
Al	0.004	Fe	0.005	Rb	<0.001
Ag	<0.004	Ga	<0.001	Re	<0.001
Be	0.003	In	<0.001	Si	<0.01
Bi	<0.001	K	<0.30	Sb	<0.001
B	<0.005	Li	<0.001	Sr	0.006
Cd	<0.001	Mn	<0.001	Ti	<0.903
Ca	0.06	Mo	<0.001	Tl	<0.001
Co	<0.001	Mg	<0.001	V	<0.001
Cr	<0.002	Ni	<0.01	Zn	0.30
		Na	0.005	Zr	<0.001

Traceability Documentation for Solution Standard:

- * **Classical Wet Assay:** 1,000 ug/mL
Method: Precipitation using Sulfuric Acid. Filter, ignite, and weigh as BaSO₄.
- * **Instrumentation Analysis by Optima 3300 DV ICP spectrometer:** 1,001 ug/mL
via NIST SRM #3104a

We guarantee that our PerkinElmer Pure Atomic Spectroscopy Standards are stable and accurate to ± 0.5% of certified concentration for one year from the date of purchase, provided the standards are kept tightly capped and stored under normal laboratory conditions. This value is the sum of cumulative errors associated with analytical determinations, pipetting and diluting to final volume. For these solutions we use high purity acids, ASTM Type 1 water (18 megohm double deionized), and leached, triple rinsed bottles. All glassware used is class A.



Certifying Officer: 

PerkinElmer Life and Analytical Sciences

U.S.A. Tel: 1-203-925-4600
U.S.A. Toll Free: 1-800-762-4000

Visit www.perkinelmer.com/lasoffices for a complete listing of our global offices.

Certificado del Estándar de Bario

PerkinElmer Pure
Atomic Spectroscopy Standard



Certificate of Analysis

PerkinElmer Number: N9300181 **Lot No.** 12-78BA

Element and Matrix: 1000 ug/mL Barium in HNO₃

Starting Material : Barium Carbonate

Starting Material Lot No: 01061C

Certification Date: SEP - - 2005 **Expiration Date:**

Density: 1.009 @ 25.2 C degrees Celsius MAR 30 2008

Trace Metallic Impurities in the Actual Solution via ICP Analysis:

<u>Element</u>	<u>ug/mL</u>	<u>Element</u>	<u>ug/mL</u>	<u>Element</u>	<u>ug/mL</u>
Au	<0.03	Cu	<0.001	Pb	0.001
Al	0.004	Fe	0.005	Rb	<0.001
Ag	<0.004	Ga	<0.001	Re	<0.001
Be	0.003	In	<0.001	Si	<0.01
Bi	<0.001	K	<0.30	Sb	<0.001
B	<0.005	Li	<0.001	Sr	0.006
Cd	<0.001	Mn	<0.001	Ti	<0.903
Ca	0.06	Mo	<0.001	Tl	<0.001
Co	<0.001	Mg	<0.001	V	<0.001
Cr	<0.002	Ni	<0.01	Zn	0.30
		Na	0.005	Zr	<0.001

Traceability Documentation for Solution Standard:

* **Classical Wet Assay:** 1,000 ug/mL
Method: Precipitation using Sulfuric Acid. Filter, ignite, and weigh as BaSO₄.

* **Instrumentation Analysis by Optima 3300 DV ICP spectrometer:** 1,001 ug/mL
via NIST SRM #3104a

We guarantee that our PerkinElmer Pure Atomic Spectroscopy Standards are stable and accurate to ± 0.5% of certified concentration for one year from the date of purchase, provided the standards are kept tightly capped and stored under normal laboratory conditions. This value is the sum of cumulative errors associated with analytical determinations, pipetting and diluting to final volume. For these solutions we use high purity acids, ASTM Type 1 water (18 megohm double deionized), and leached, triple rinsed bottles. All glassware used is class A.



Certifying Officer: 

PerkinElmer Life and Analytical Sciences

U.S.A. Tel: 1-203-925-4600
U.S.A. Toll Free: 1-800-762-4000

Visit www.perkinelmer.com/lasoffices for a complete listing of our global offices.

Certificado del Estándar de Antimonio

PerkinElmer Pure
Atomic Spectroscopy Standard



Certificate of Analysis

PerkinElmer Number: N9300101

Lot No. 12-156SB

Element and Matrix: 1000 ug/mL Antimony in HNO₃ / Tr. Tartaric Acid

Starting Material: Antimony Metal

Starting Material Lot No: 03981C

Certification Date: OCT - - 2008

Expiration Date:
APR 15 2008

Density: 1.010@24.7 Degrees Celsius

Trace Metallic Impurities in the Actual Solution via ICP Analysis:

<u>Element</u>	<u>ug/mL</u>	<u>Element</u>	<u>ug/mL</u>	<u>Element</u>	<u>ug/mL</u>
As	<0.05	Cu	0.003	Pb	0.003
Al	0.10	Fe	0.04	Re	<0.001
Ag	<0.001	Ga	<0.001	Rb	<0.001
Be	<0.001	In	<0.001	Si	0.80
Bi	<0.001	K	0.01	Sr	<0.001
B	0.07	Li	<0.001	Ti	<0.002
Ba	<0.001	Mn	<0.001	Tl	<0.001
Cd	<0.001	Mg	0.02	V	<0.001
Ca	0.05	Mo	<0.001	Zr	0.001
Co	<0.03	Na	0.20	Zn	0.30
Cr	<0.002	Ni	<0.001		

Traceability Documentation for Solution Standard:

Certified Value: 1000 ug/mL +/-3.0 ug/mL (refer to side 2)

Certified Value is Traceable to: NIST SRM #3102a

* **Classical Wet Assay:** 999 ug/mL

Method: Evaporate to dryness. Fume with Nitric Acid. Ignite and weigh as Sb₂O₄.

* **Instrumentation Analysis by Optima 3300 DV ICP spectrometer:** 1000 ug/mL via NIST SRM #3102a

We guarantee that our PerkinElmer Pure Atomic Spectroscopy Standards are stable and accurate to ± 0.5% of certified concentration for one year from the date of purchase, provided the standards are kept tightly capped and stored under normal laboratory conditions. This value is the sum of cumulative errors associated with analytical determinations, pipetting and diluting to final volume. For these solutions we use high purity acids, ASTM Type 1 water (18 megohm double deionized), and leached, triple rinsed bottles. All glassware used is class A.



Certifying Officer: 

PerkinElmer Life and Analytical Sciences

U.S.A. Tel: 1-203-925-4600
U.S.A. Toll Free: 1-800-762-4000

Visit www.perkinelmer.com/lasoffices for a complete listing of our global offices.

BIBLIOGRAFÍA

1. Pedraza F. R., *Manual de Balística y Balística Forense*.
2. Meng, H.H., Caddy, B., "Gunshot Residue Analysis - A review". *Journal Forensic Science*. 42 (4), (1997) 553-570.
3. Thornton, J.I., "The chemistry of death by gunshot". *Anal. Chim. Acta*, 288 (1994) 71-81.
4. Di Maio, V. J., "Gunshot wounds. Practical Aspects of Firearms, Ballistics and Forensic Techniques". Elsevier Science Pub. Co. (1985).
5. Romolo, F.S., Margot, P., "Identification of gunshot residue: a critical review". *Forensic Science International*, 119 (2001) 195-211.
6. Bernal, E., Tesis de Maestría: *Investigación por Electroforesis Capilar, de Residuos Generados por Disparar un Arma de Fuego*. U.N.A.M. 2005.
7. González, R.M., *Balística Forense*. México. Porrúa.
8. Koons, R.D., Havekost, D.G., Peters, C.A., "Analysis of Gunshot Primer Residue Collection Swabs Using Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry: A Reexamination of Extraction and Instrument Procedures". *Journal of Forensic Sciences*, 32 (1987) 846-865.
9. Bernal M., E., Revilla, A.L. "Simultaneous determination of inorganic gunshot residues by capillary electrophoresis". *Journal of Chromatography A*, 1061 (2004) 225-233.
10. Varetto, L., "The Use of Plasma Ashing on Samples for Detection of Gunshot Residues with Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-Ray Analysis (SEM/EDXA)", *Journal of Forensic Sciences*, 35 (1990), 964-970.
11. Singer, R.L., Davis, D., Houck, M.M., "A Survey of Residue Analysis Methods", *Journal of Forensic Sciences*, 41 (1996), 195-198.

12. Bhattacharyya, C., *"Dispersion of Firing Discharge Residues Using a Modified Maxwellian Model"*. Forensic Science International, 47 (1990) 31-37.
13. Reis, E.L., et al. *"A new Method for Collection and Identification of Gunshot Residues from the Hands of Shooters"*. 48 (6) (2003) 1-6.
14. Koons, R.D., *"Analysis of Gunshot Primer Residue Collection Swabs by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry"*. Journal Forensic Science, 43 (4) (1998) 748-754.
15. Basu, S., *"Formation of Gunshot Residues"*, Journal of Forensic Sciences. 27 (1) (1982) 72-91.
16. Taylor, H.E., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. U.S.A. Academic Press. 2001.
17. Hill, S. J., *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its applications*. U.S.A., CRC Press LLC. 2000.
18. Montaser, Akbar, Golightly, D.W., *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. Second edition. U.S.A., VHC, 1992.
19. www.uam.es/personal_pas/txrf/icpms.htm (Mayo, 2007)
20. Hoffmann, E., Stroobant, V., *Mass Spectrometry. Principles and Applications*. Second edition. Inglaterra, Jhon Wiley & Sons, LTD. 2001.
21. *Farmacopea de los Estados Unidos de América. Formulario Nacional*. (USP 29, NF 24), Edición en español. U.S.A., 2006.
22. Reg, D., Frearson M., *Mass Spectrometry Analytical Chemistry by Open Learning*. Second edition. U.S.A., John Wiley & Son.
23. *Analytical Detection Limited Guidance & Laboratory Guide for Determining Method Detection Limits*. Wisconsin Department of Natural Resources Laboratory Certification Program. 1996.

24. *Guide to Atomic Spectroscopy Techniques and Applications*. AA, GFAA, ICP, ICP-MS. Perkin Elmer Instruments.
25. Laboratorio de Química del Laboratorio Nacional de Servicios Criminalísticos de la Dirección General de Coordinación de Servicios Periciales de la Procuraduría General de la República.
26. www.perkinelmer.com.ar
27. <http://es.geicp.com>
28. *Diccionarios Jurídicos Temáticos. Criminalística y Ciencias Forenses*. Vol. 6. México. Editorial Harla. 1997.
29. www.sci-eng.mmu.ac.uk/fac/instrumentation/icp.asp