



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

DETERMINACIÓN DE PLOMO (Pb), BARIO (Ba) Y ANTIMONIO (Sb) EN RESIDUOS DE DISPARO
DE ARMAS DE FUEGO COMPARANDO LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS
GFAAS E ICP-MS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA

PRESENTA

Olga Márquez Angeles.



MÉXICO, D.F.

2012.



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Liliana Virginia Raquel Saldívar y Osorio.
VOCAL: Q.F.B María Elena Castilla Madrigal.
SECRETARIO: M. en C. Ciro Márquez Herrera.
1er. SUPLENTE: Dra. María Teresa de Jesús Rodríguez Salazar.
2° SUPLENTE: Q.F.B María Guadalupe Espejel Maya.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

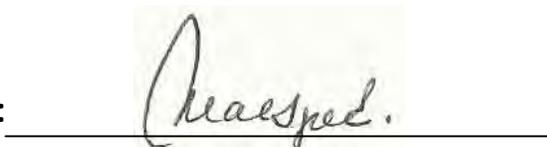
Laboratorio 103 Espectroscopia de Absorción Atómica, División de Posgrado, Facultad de Química.

ASESOR DEL TEMA:



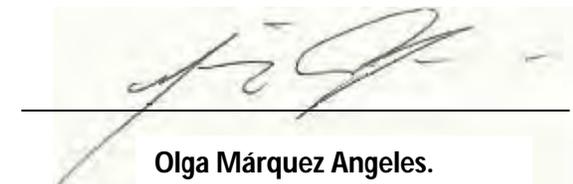
Dra. Liliana Virginia Raquel Saldívar y Osorio.

SUPERVISOR TÉCNICO:



Q.F.B María Guadalupe Espejel Maya.

SUSTENTANTE:



Olga Márquez Angeles.

AGRADECIMIENTOS ESPECIALES.

- A la Universidad Nacional Autónoma de México, la mejor casa de estudios, en donde sin duda están los mejores recuerdos de mi vida como alumna.
- A la Facultad de Química, en donde me forme profesionalmente y desarrolle todas las capacidades, cualidades y habilidades con las que hoy cuento.
- A la Dra. Liliana Virginia Raquel Saldívar y Osorio, mi tutora y soporte principal de este maravilloso trabajo.
- Q.F.B. María Guadalupe Espejel Maya, mi supervisora académica y sobre todo mi amiga.
- A la Doctora María Teresa Rodríguez Salazar por la ayuda, la capacitación y adiestramiento otorgado en el manejo de la técnica analítica ICP-QMS. Así como por los comentarios emitidos hacia el tema permitiéndome culminar de la mejor forma el trabajo.

- A los integrantes del Jurado, por el valioso tiempo asignado a la revisión del presente trabajo.

- A la M. en C. Rafaela Gutiérrez Lara por el apoyo ofrecido para la realización de este trabajo.

- A la Procuraduría General del Justicia del Distrito Federal, en donde se me otorgaron todas las facilidades para el desarrollo experimental de esta tesis.

- Al M. en C. Carlos Enrique Díaz por el apoyo y tiempo ofrecido para avanzar en el desarrollo experimental de este trabajo y la participación en la revisión del manuscrito, enriqueciéndolo y mejorándolo.

- Al Mayor Librado del Laboratorio de Química Forense y Laboratorio de Balística de la PGJDF por su participación en el desarrollo experimental de esta tesis.

- A mis compañeros de laboratorio Juan Alberto, Rafael, Claudia, Hebe, Berenice, Laura y Sandra, con los cuales he compartido no solo el gusto por la Analítica sino además momentos muy agradables dentro del laboratorio.

DEDICATORIAS.

Quiero expresar mi agradecimiento y cariño infinito a todas las personas que me devolvieron una y otra vez la confianza en mis propias fuerzas, dedicando en su totalidad esta tesis a :

DIOS:

Infinitas gracias a Dios Todopoderoso porque siempre me ha dado una segunda oportunidad en la vida, por que cuando más lo necesito está para ayudarme, cuando el cansancio esta por vencerme es mi fuerza, mi fortaleza y mi roca firme, en él confío, doy gracias porque sin él no estuviera hoy aquí, gracias señor por estar conmigo...muchas gracias. !!!

MI PAPÁ:

Porque sin ti no sería la persona que soy ahora, tu esfuerzo inagotable para lograr mi éxito es razón suficiente para amarte y tu vida misma para admirarte, cada triunfo logrado hasta ahora está dedicado exclusivamente a ti, Papi Toño gracias por existir.

MI MAMITA:

Porque no me equivoco si te digo que eres la mejor mamá que me pudo dar Dios, gracias por tu apoyo, por tu cariño, por tus regaños y sobre todo por tu presencia en cada una de las etapas de mi vida, mamita te amo.

MIS HERMANAS:

Ara, Bety, Yenn y Rosarito por darme esa certeza de que no importa que pase, siempre estaremos juntas y contaré con su apoyo para salir adelante, gracias por quererme y cobijarme con su presencia, ustedes son mi fortaleza y mi otra mitad. Ustedes son mi tesoro..... mi gran tesoro!.

MIS SOBRINOS:

Luis, Emiliano y Tadeo por recibirme cada día con un enorme abrazo y un beso, por verme como su compañera de juegos, por hacerme sentir como una de ustedes, porque con su sola compañía borran todas mis preocupaciones...Los amo.

MI GRAN AMIGA:

Sarita, gracias por ayudarme a seguir en pie de lucha, por aceptarme tal cual soy, por la confianza, la complicidad, la tolerancia y el gran cariño que me das, eres un hermoso obsequio que la vida me hizo.

DRA. LILIANA VIRGINIA RAQUEL SALDÍVAR Y OSORIO.

Esta tesis se la dedico especialmente por darme la oportunidad de vencer mi mayor temor (Química Analítica) y hacer de esta área una forma de vida.

Q.F.B MARÍA GUADALUPE ESPEJEL MAYA.

Te dedico con mucho cariño esa tesis agradeciéndote de corazón el que hayas compartido un poquito de tu vida conmigo, por la confianza que

depositaste en mí y sobre todo por enseñarme a ver la vida desde otra perspectiva, este logro también es tuyo.

MIS SERES QUERIDOS YA EN OTRO MUNDO.

Finalmente dedico con mucho cariño y respeto a mis amigos, conocidos, familia y demás personitas que contribuyeron a que este trabajo finalmente este materializado.

ÍNDICE.

1 INTRODUCCIÓN	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivos generales.....	3
3 ANTECEDENTES	4
3.1 Historia de las armas de fuego	6
3.1.1 Armas de mecha.....	6
3.1.2 Armas de pedernal.....	7
3.1.3 Armas de pólvora detonante.....	8
3.1.4 Armas de percusión.....	9
3.2 Uso de las armas de fuego en el contexto nacional	10
3.3 La balística	11
3.3.1 Balística interna.....	11
3.3.2 Balística externa.....	11
3.3.3 Balística de efectos.....	12
3.4 Armas de fuego	12
3.4.1 Clasificación de las armas de fuego.....	13
3.5 Componentes básicos de un arma de fuego	13
3.5.1 Componentes básicos de un arma de fuego semiautomática.....	13
3.6 Municiones	15
3.6.1 La bala.....	15

3.6.2 El casquillo	17
3.6.2.1 Clasificación de los casquillos	17
3.6.2.2 Cápsula iniciadora (Pistón)	20
3.6.2.2.1 Componentes básicos de la cápsula iniciadora	21
3.6.2.2.2 Características de la cápsula iniciadora	22
3.6.2.2.3 Mezclas iniciadoras	22
3.6.2.3 Pólvora (Propelente)	24
3.6.2.4 Geometría del grano de pólvora	25
3.7 Naturaleza de los residuos de disparo	26
3.8 Antecedentes en la determinación de metales en residuos de disparo de armas de fuego	28
3.8.1 Prueba parafinoscópica	28
3.8.2 Prueba de Harrison-Gilroy	29
3.8.3 Técnica de rodizonato de sodio	29
3.8.4 Técnica de Walker	30
3.9 Factores que influyen en el análisis de residuos de disparo de un arma de fuego	31
3.9.1 Tiempo	31
3.9.2 Calibre	31
3.9.3 Edad de la persona	31
3.9.4 Lavado de manos	32
4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON HORNO DE GRAFITO (GFAAS)	33

4.1 Fundamento teórico	33
4.2 Proceso de análisis por Espectroscopía de Absorción Atómica con Horno de Grafito	34
4.3 Atomizadores electrotérmicos	35
4.4 Tipos de Interferencias en Espectroscopía de Absorción Atómica con Horno de Grafito	37
4.4.1 Interferencia espectral	37
4.4.2 Interferencia química	37
4.4.3 Absorción de fondo	37
4.4.4 Interferencias no espectrales	38
4.5 Ventajas y desventajas de la Espectroscopía de Absorción Atómica con Horno de Grafito.	38
4.5.1 Ventajas	38
4.5.2 Desventajas	39
5 ESPECTROMETRÍA DE MASAS-PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN (ICP-QMS).	40
5.1 Introducción de la muestra	40
5.2 Generación de iones. Plasma Inductivamente Acoplado	42
5.3 Interfase de acondicionamiento del haz de iones	43
5.4 Discriminación de iones	45
5.5 Sistema de detección.	46
6 EXPERIMENTACIÓN	48
7 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	75

8 RESUMEN	134
9 CONCLUSIONES	136
ANEXO A	139
ANEXO B	145
ANEXO C	147
ANEXO D	150
BIBLIOGRAFÍA	152

1. INTRODUCCIÓN.

El incremento del uso de armas de fuego en todos los países del mundo justifica el estudio de la estructura de la investigación criminal. El balance entre los recursos de que disponen los infractores del orden jurídico y los de quienes buscan que prevalezca, debe estar claramente a favor de éstos últimos. De ahí la importancia de que estén bien equipados con el armamento necesario.^[1]

Al cabo de los años, a base de aproximaciones sucesivas, bajo el signo de tenacidad y perseverancia, hoy se tienen condiciones diferentes en torno al tema del ilícito, infame o bien adecuado uso de armas de fuego. Con el desarrollo de técnicas científicas combinadas con diferentes disciplinas tales como la fotografía, la química, informática, psicología, balística, criminalística, medicina forense etc., la investigación es encaminada de manera objetiva, precisa colectando todo tipo de indicios; suministrando luego, valiosos datos a los distintos magistrados en el caso del indebido uso de armas de fuego o bien apoyando la mejora de cartuchos, armas y municiones en general utilizadas por aquellos encargados de salvaguardar el orden interno del país.^[1]

Diversas técnicas analíticas han adquirido gran importancia en la investigación científica, criminal, balística, militar; entre otras, sobre todo a la hora de conocer la naturaleza intrínseca de cualquier sustancia o elemento. De las mejores técnicas analíticas utilizadas son la Espectroscopía de Absorción Atómica con Horno de Grafito(GFAAS) con la que se logran bajos límites de detección para algunos elementos (Ag, Al, Au, Cd, Cu, Hg, Pb, Te, Sb y Sn) y Espectrometría de Masas-Plasma Acoplado por Inducción (ICP-QMS)^[2] que tiene mayor sensibilidad con respecto a GFAAS y permite la determinación simultánea de varios elementos en una muestra como Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Os, Pb, Cu, Sb, Au, etc.^[3]La finalidad de este trabajo es, contribuir en la determinación de plomo (Pb), bario (Ba) y antimonio (Sb); metales presentes en

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

los residuos de disparo de un arma de fuego, comparando dos técnicas analíticas, GFAAS e ICP-QMS; además, de evidenciar cuál de las dos técnicas resulta ser la más rápida, eficaz y eficiente en la determinación de dichos metales.

2. OBJETIVOS.

2.1. Objetivos generales.

- 2.1.1 Analizar y determinar la eficacia de los procedimientos de extracción reportados para el procesamiento de las muestras que contienen los residuos de disparo de un arma de fuego.
- 2.1.2 Desarrollar y optimizar los programas de operación correspondientes a las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS para la cuantificación de Pb, Ba y Sb procedentes de los residuos de disparo de una pistola semiautomática calibre 0.380.
- 2.1.3 Cuantificar la concentración de Pb, Ba y Sb procedentes de residuos de disparo de un arma de fuego con las técnicas analíticas: Espectroscopía de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GFAAS) y Espectrometría de Masas-Plasma Acoplado por Inducción (ICP-QMS).
- 2.1.4 Determinar la relación-costo beneficio resultante de la cuantificación de Pb, Ba y Sb por ambas técnicas analíticas.

3. ANTECEDENTES.

El hombre primitivo para su quehacer diario necesitó de instrumentos para subsistir; el ingenio y el perfeccionamiento de algunas técnicas, aúñado al conocimiento de su entorno, le permitieron crear herramientas que hicieran extensiones de su cuerpo, de actividades tan vitales como la cacería, surgieron herramientas o armas que, manejadas con gran habilidad, permitieron permanecer a nuestros antepasados en la Tierra. ^[1]

Desde principios de los tiempos las armas tuvieron un balance entre su carácter ofensivo y defensivo. Al transcurrir los siglos, distintas civilizaciones brindaron sus conocimientos para crear características acordes con el desarrollo de la humanidad: *cada tiempo ha tenido distintos requerimientos.* ^[1]

Inicialmente, los implementos para la fabricación como las armas prehistóricas eran en sí muy elementales; se comenzó con las lanzas y las flechas hechas de piedra afilada que al ser golpeadas contra otras adquirirían filo y que a su vez daban forma a la madera para crear lanzas, arcos y flechas. Posteriormente el aprendizaje de la fusión de metales permitió la elaboración de espadas de hierro, los escudos y la receptor personal. Estas armas se utilizaron desde los tiempos más remotos hasta la aplicación de la pólvora en guerras. ^[4]

La pólvora fue el primer explosivo conocido; su fórmula aparece ya en el siglo XII, en los escritos del monje inglés Roger Bacón, aunque parece haber sido desarrollada por los chinos, que la utilizaron varios siglos antes en la fabricación de fuegos artificiales. Es probable que la pólvora se introdujera en Europa procedente del Oriente Próximo. Berthold Schwarz, un monje alemán, a comienzos del siglo XIV, puede haber sido el primero en utilizar la pólvora para impulsar un proyectil. Comienza entonces el uso de las armas de fuego. ^[5]

En 1308, se reconoce históricamente la aparición de los cañones: culebrinas y falcones (Figura 3.1), seguidas de las armas livianas que aparecen en el año de 1350 cuya problemática inicial fue la forma de encendido, éste se realizó primero a mano posteriormente pasó por el sistema de rueda o "Wheellock"; consistía en una rueda que se daba cuerda y al apretar el disparador producía chispas, que a su vez encendían la pólvora de la cazoleta, produciendo la deflagración de la pólvora y el consecuente disparo del arma. Posteriormente surge el sistema holandés "Snaphause" o "picotazo de gallina" por la forma en que caía el martillo para producir chispas, el cual se sigue perfeccionando en España, mediante el "Miguelete".^[6]



Figura 3.1. Culebrina: pieza de artillería.

Para el año de 1807 se comienza una nueva era de encendido con la aparición del fulminante. El sistema de percusión inventado por el monje Forbey, resultando en las armas más prácticas.^[6]

En el año de 1838, Pelouze observó la acción de ácido nítrico sobre el algodón y el papel y descubrió la nitrocelulosa. En 1846, Schönbein, químico suizo, ideó nuevos métodos para la elaboración de nitrocelulosa.^[6] La primera sustitución de la pólvora negra la hizo Schultze, del ejército prusiano, consistía en nitrocelulosa mezclada con nitrato de sodio (NaNO_3) y nitrato de potasio (KNO_3), dicha pólvora ardía con rapidez y no era útil para las armas en ese momento. En 1884, el

ingeniero francés Paul Vieille descubrió que la nitrocelulosa mezclada con alcohol y éter podía amasarse y producir una masa coloide que después se podía fraccionar en pequeños cuadros que se secaban con rapidez. Ésta fue la primera pólvora sin humo llamada “pólvora B”. [6]

Actualmente todas las naciones emplean pólvoras sin humo, formadas principalmente por nitrocelulosa coloidizada sola o en mezcla con nitroglicerina. Estas pólvoras al deflagrarse arden sólo en la superficie. [5]

La introducción del fulminante y la síntesis de la pólvora sin humo unida a las guerras que se desarrollaron durante el siglo XX aumentaron la producción de armas y han hecho de fácil adquisición las armas de uso personal incrementándose de esta forma los delitos con uso de las mismas.

3.1. Historia de las armas de fuego. [7]

La historia de las armas de fuego puede ser dividida en tres etapas:

3.1.1. Armas de mecha: Desde el siglo XV hasta finales del siglo XVII.

3.1.2. Armas de pedernal: Desde el comienzo del siglo XVI hasta principios del siglo XIX.

3.1.3. Armas de pólvora detonante.

3.1.4. Armas de percusión. Desde comienzos del siglo XIX hasta nuestros días.

3.1.1. Armas de mecha

El cebo se colocaba en una pequeña cavidad circular dispuesta en la culata en donde se encontraba el fogón, adosada en la lateral estaba situada una pieza en forma de S o serpentín sujeta por la parte superior a la mecha por diferentes

procedimientos (Figura 3.2), tirando hacia atrás por la parte inferior del otro extremo hacía el fogón se encendía el cebo y se producía así el disparo.^[7]



Figura 3.2 Armas de mecha, primer dispositivo mecánico para disparar armas de fuego portátiles.

En 1423 se inventó el serpentín que consiste en una especie de disparador, a cuyo extremo iba sujeta la mecha en forma tal que el tirador con solo mover la palanquilla aproximaba el fuego a la pólvora y se disparaba el arma.^[7]

Pronto se desarrolló un sistema para que la mecha lenta se aplicara mediante un procedimiento mecánico, creando así lo que se podría denominar el primer sistema de percusión, el antecesor de los “martillos” posteriores y actuales, representando un notable progreso.^[7]

3.1.2. Armas de pedernal.

El funcionamiento de esta arma era el siguiente: se hacía girar un anillo, situado en la lateral, tallado con cortes o rebajes, mediante una llave independiente; al rodar una pequeña cadena que envolvía el perno de esa rueda, tiraba por un extremo una parte de un muelle de lámina en forma de V y quedaba fija por un diente. Tras la rotación se abatía sobre la rueda una pieza derivada del serpentín y al que sustituía un trozo de piritita, la cual llevaba fijada en su extremo mediante unas mordazas regulables.

Al tirar del disparador se liberaba la rueda que, impulsada por la presión del muelle, giraba rozando la pirita y produciendo la chispa a la cazoleta la cual previamente se llenaba de pólvora y comunicaba por el fogón el fuego interior del arma (Figura 3.3).^[7] Las armas de rueda adolecían de un excesivo precio en su fabricación, así como de un complicado mecanismo que sólo un experto podía reparar. La pirita que el sistema de ruedas empleaba para producir la chispa era demasiado blanda y se desmenuzaba fácilmente por lo que se intentó sustituirla por la piedra de sílex, pero su dureza dañaba la rueda.

Posteriormente, alguien debió pensar que en la forma tradicional de encender fuego bastaba con golpear la piedra con el eslabón para producir la chispa, de ahí que el arma de sílex fuera denominada simplemente de chispa.^[7]



Figura 3.3. Pistola de pedernal aparece a finales del siglo XVIII.

3.1.3. Armas de pólvora detonante.

En 1825 se generalizó el uso de algunas sustancias químicas que tienen la propiedad de encender cuando se golpean con violencia por el percutor, estas cebas producían una llamarada que encendía la pólvora del arma. De ahí la idea de reunir pólvora detonante y bala en un cartucho único, siendo éste un paso importante en la evolución de las armas.^[7]

3.1.4. Armas de percusión.

La consecución de la cápsula de cobre que contenía una pequeña cantidad de fulminato de mercurio utilizado como iniciador del proceso de combustión, fue un gran paso, siendo utilizado hasta la creación de los cartuchos de auto-ignición en las armas de retrocarga.^[7]

Las armas se simplificaron notablemente al eliminarse los elementos como las cazoletas, rastrillos porta piedras, etc., cambiándose por un oído en relieve que normalmente se enroscaba en la cámara del cañón, hueco en su interior llamado “chimenea”, en el que se colocaba el pistón y un martillo, que en vez de piedra, existía una superficie plana que golpeaba contra la chimenea y lanzaba una llamarada hacia la carga de pólvora que contenía la recámara.^[7]

En 1836 Lefauchaux, armero francés ideó un sistema que aplicó a sus municiones y que le ha convertido en uno de los hombres más importantes en la historia de las armas, su gran contribución fue el “casquillo”.

Los cartuchos que este armero utilizaba se componían de un tubo de cartón al que le incorporaba una base “culote” de cobre o de latón que se cerraba en el otro extremo por el proyectil o una tapa sujeta por un pliegue en el caso de la munición fraccionada, sin embargo; este cartucho carecería de fulminante.

En 1846 Houiller perfeccionó el cartucho de Lefauchaux incorporándole un fulminante en su interior, al que una espiga sólida y semi-perpendicular al culote detonaban al recibir el golpe del martillo. Estos cartuchos pronto se adecuaron a cargas más potentes al producirse con un casquillo totalmente metálico, que al mismo tiempo les daba mayor resistencia a la humedad, pero no eran seguros ya que cualquier golpe en la aguja los hacía explotar (Figura 3.4).^[7]

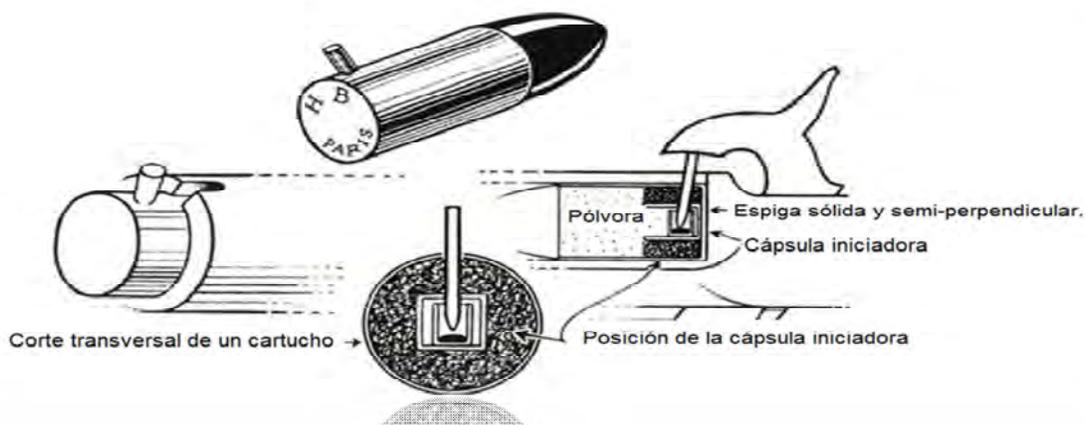


Figura 3.4. Diagrama de colocación de un cartucho Lefauchaux. Golpeo a la espiga por el martillo del arma.

Desde el momento en que se produjo industrialmente el pistón de fulminante, los técnicos y diseñadores de armas buscaron nuevas formas de mejorar las armas. Entre los primeros cartuchos con todos los elementos estaban los diseñados por Dreyse, Lefauchaux y el de ignición anular por Flobert y Hüllier iniciando la nueva era de las armas.^[7]

La pistola automática se diseña con la aparición del cartucho metálico y la idea de que la propia arma cuente con un almacén de cartuchos dispuestos para ser disparados. La primera pistola automática fue inventada por Hugo Borchardt.^[7]

3.2. Uso de armas de fuego en el contexto nacional.

En el contexto nacional, las estadísticas demuestran que en la mayoría de los delitos cometidos contra la vida y el patrimonio económico se utilizan armas de fuego; además, teniendo en cuenta el intercambio de información o elementos que dejan o se llevan los sujetos implicados en una conducta criminal donde se utilizan éstos elementos, el conocimiento de todas las características de las municiones brindan herramientas conceptuales, científicas y tecnológicas fundamentales para el esclarecimiento de tales hechos con gran precisión.^[1]

3.3. La Balística.

Se define a la balística como una ciencia encargada de estudiar el movimiento, avance y proyección de todo proyectil lanzado al espacio en general y los lanzados por un arma de fuego. Por lo tanto el departamento de balística es el encargado de estudiar las armas de fuego, los cartuchos, los casquillos percutidos de los proyectiles, su trayectoria, efectos y fenómenos que ocurren cuando impacta al blanco.^[7]

La balística se puede dividir en tres fases generales: Balística interna, Balística externa y Balística de efectos. Cada una de ellas estudia el comportamiento del proyectil así como los efectos que lo acompañan en cada fase.

3.3.1. Balística interna.

Se relaciona con el estudio de todos los fenómenos fisicoquímicos que se desarrollan en el arma de fuego una vez ejecutado el disparo, éste provoca la expulsión forzosa y el desplazamiento del proyectil a través del cañón. Esta fase incluye dos factores importantes: la percusión y la deflagración de la pólvora que es una combustión súbita con llama a baja velocidad de propagación, sin explosión.^[8]

3.3.2. Balística externa.

Este estudio abarca desde la salida del proyectil (bala) de la boca del arma hasta el momento de hacer contacto con una superficie dada (Figura 3.5). Esta fase está relacionada directamente con la parte física de la balística estudiando el recorrido, trayectoria, dirección, ángulo, rotación, distancia y en general todo el comportamiento del proyectil incluso tomando en cuenta las condiciones del medio ambiente en que ocurrió el disparo.^[8]

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

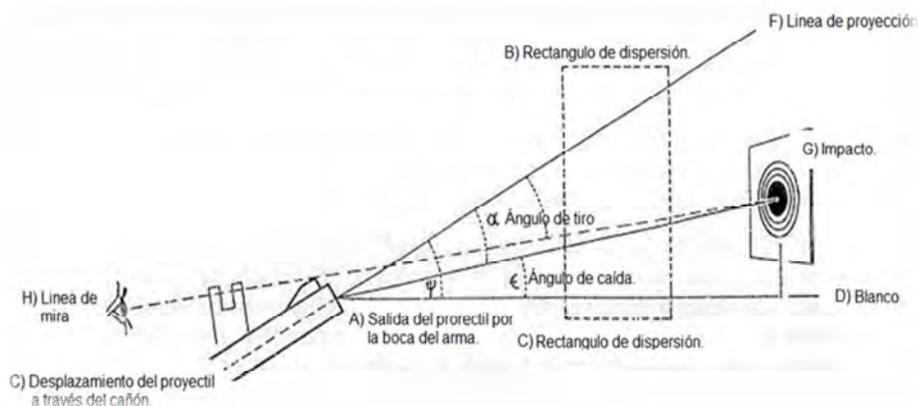


Figura 3.5. Seguimiento en el recorrido de una bala: salida por la boca del arma de fuego e impacto en una superficie.

3.3.3. Balística de efectos.

Es la fase que comienza con la perforación y penetración del proyectil hacia el interior de la superficie alcanzada y sus consecuencias, terminando cuando el proyectil llega a un estado de reposo. [8]

3.4. Armas de fuego.

Reciben el nombre de armas de fuego los instrumentos de dimensiones y formas variadas destinados a lanzar violentamente ciertos proyectiles, aprovechando la fuerza expansiva de los gases que se desprenden al inflamarse de forma instantánea sustancias explosivas en un espacio confinado (Figura 3.6). [9] Conservan el nombre de armas de fuego por que en los modelos primitivos los disparos iban acompañados de la salida de una llamarada por la boca del arma. [9]



Figura 3.6. Llamarada emitida por el arma de fuego al salir disparada la bala.

3.4.1. Clasificación de las armas de fuego.



Figura 3.7 Clasificación de las armas de fuego según la longitud del cañón y constitución.

3.5. Los componentes básicos de un arma de fuego.

3.5.1. La culata.^[1]

3.5.2. Mecanismos de disparo.^[1]

3.5.3. El cañón.^[1]

3.5.4. Los componentes de un arma de fuego semiautomática (usada para las muestras de disparo de este trabajo) se dividen en:

3.5.4.1 Cañón .Es un tubo de acero de paredes resistentes, por el cual discurre el proyectil impulsado por los gases producidos por la deflagración

de la pólvora. Partes: Resorte recuperador. Es el encargado de llevar la corredera a su parte más adelantada una vez efectuado el disparo. Consta del muelle recuperador y de su varilla guía.^[7]

3.5.4.2 Corredor. Pieza móvil situada encima del receptor o armazón, sujeta por medio de unos canales o rieles que le permiten el movimiento-desplazamiento longitudinal. En el hueco anterior se aloja el cañón y en la parte delantera tiene dos orificios uno para la salida del cañón cuando se monta el arma y otro para la guía del muelle recuperador. (Figura 3.8.)

3.5.4.3 Receptor o armazón. Sirve para el alojamiento de las diferentes piezas que forman parte de los mecanismos de disparo, expulsión, alimentación, desarme y empuñamiento; con sus correspondientes cachas que suelen ser de goma dura, madera, nácar, etc., el armazón de una pistola es de aluminio, acero, aleaciones e incluso de plástico de alto impacto como la “Glock” que contribuye a que la totalidad del conjunto sea más liviano.^[7]



Figura 3.8. Partes principales de un arma de fuego semiautomática.

3.6. Municiones.

Una munición se define como cualquier dispositivo o artefacto cargado con una sustancia explosiva y comúnmente se conoce como cartucho en el caso de armas ligeras.^[11] Los cartuchos metálicos están compuestos por dos partes principales, la **bala** y el **casquillo** o cuerpo (Figura 3.9) donde se aloja el material explosivo propelente y la cápsula iniciadora (que está incluida en la base del casquillo), que contiene otros productos inflamables que se encienden al ser golpeados por el percutor del arma.^[11]

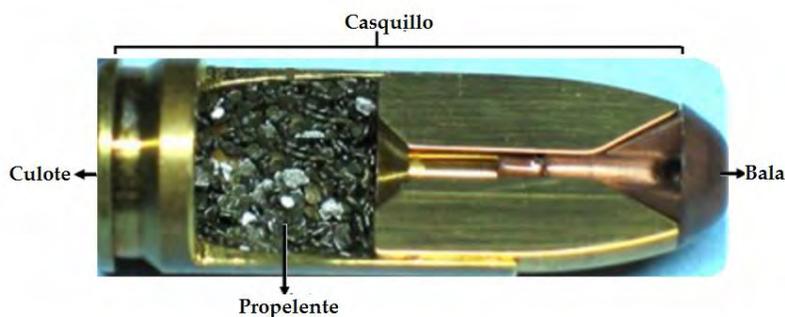


Figura 3.9. Estructura principal de un cartucho metálico. Corte longitudinal.

3.6.1. La Bala.

Es la parte principal del cartucho y a la que se subordinan el resto de los componentes, la denominación de bala se utiliza normalmente para armas de pequeño calibre, en los calibres mayores, por ejemplo en la artillería se denomina proyectil.^[11]

3.6.1.1. Material de fabricación de la bala.

Las balas pueden ser de estructura única (sin camisa), de estructura doble (blindados o encamisados) y de estructura triple (núcleo de acero, envuelta plomo

y blindaje o encamisado), pueden contener una o más estructuras (sustancias incendiarias, explosivas, etc.).^[7]

3.6.1.2. Componentes de la bala o proyectil.

- De la cubierta, blindaje o encamisado: cobre, zinc, níquel, aluminio, hierro, titanio, estroncio, bronce y antimonio.
- Del núcleo: plomo antimonio, estaño, trazas de arsénico, cobre, zinc, aluminio, níquel, titanio, plata, estroncio, hierro.^[7]

Los proyectiles de una sola estructura pueden estar constituidos de uno o varios elementos químicos y/o materiales diversos (madera, cartón, plástico, etc.).

El plomo es de uso imprescindible por ser de los pocos metales que dan a las balas el peso apropiado dentro de su pequeño tamaño. El antimonio ajusta las características mecánicas que requiere la bala dándole la consistencia suficiente en el momento del disparo y permitiéndole cumplir con las exigencias de perforación al llegar al blanco.

Otros casos: Si la bala es trazadora, el núcleo lleva una carga de señalización en el culote. Si es perforante, se pone un núcleo de carburo de tungsteno. Si es incendiaria, lleva una mezcla química que se inflama con el contacto con el aire o por el impacto.^[11]

3.6.1.3. Forma de la bala.

Por la forma de la ojiva (parte delantera del proyectil) pueden ser esféricas, cilíndricas; cilíndrico-cónica, punta plana, cilíndrico-ojival, etc., (Figura 3.10.). Observando la forma de la base, el proyectil puede ser: hueca o perforada, tronca-cónica, cóncavo, plana y talonada. Por la forma de la punta pueden ser roma, plana, hueca o aguda^[11].



Figura 3.10. Tipo de balas de acuerdo a su forma geométrica: esférica (A), cilíndrica (B), ojival (C), cilindro-cónica (D), cilindro-ojival (E) y aerodinámica (F). Por la forma de su base: hueca (G), tronca-cónica (H), cóncava (I), plana (J) y talonada (K). Según la forma de la punta: roma (L), plana (M), hueca (N) o aguda (Ñ).

3.6.2. El Casquillo.

Elemento mecánico importante portador de la carga de proyección (pólvora), reúne los demás elementos que componen al cartucho. El casquillo consta de tres partes esenciales: boca, cuerpo y culote. El casquillo metálico que es de una sola pieza consta de cinco partes: boca, cuerpo, culote, gollete y la gola ^[11] (Figura 3.11).

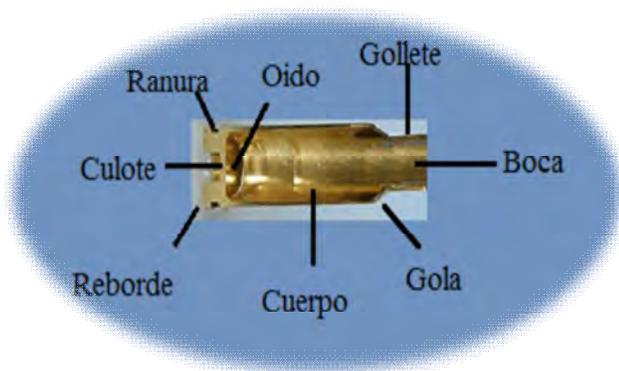


Figura 3.11. Corte longitudinal de un casquillo metálico, estructura básica.

3.6.2.1. Clasificación de los casquillos.

3.6.2.1.1 Según el material de constitución:

- Metálicos.
- Semi-metálicos.
- Plásticos. ^[12]

Los casquillos metálicos deben reunir condiciones especiales de tenacidad, maleabilidad y elasticidad, que le permitan resistir sin agrietarse las dilataciones que sufren en el momento del disparo, cuando es necesario que se ajusten a las paredes de la recámara con el objeto de obstruirla herméticamente y posteriormente cuando se reduzca la presión de los gases recuperar su tamaño original. ^[12]

Los cartuchos semi-metálicos tienen el casquillo de plástico de una sola pieza hecha por compresión o por extrusión ^[12]. Se utilizan generalmente en municiones de escopeta, aunque también se utilizan para municiones de plástico.

Cuando están constituidos de material plástico, este material es impermeable. En caso de ser de cartón tiene que sufrir un proceso de impermeabilización para evitar que con la humedad se deforme y se estropee la pólvora.

3.6.2.1.2 Según su forma exterior (Figura 3.12.):

- Cilíndrica.
- Cilíndrica entallada.
- Cilíndrica gotellada.
- Cónica
- Cónica gotellada.

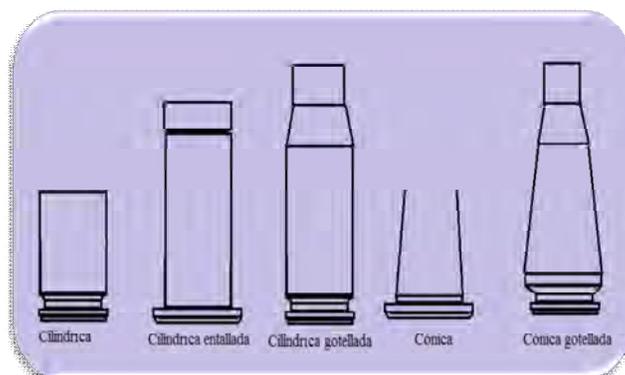


Figura 3.12 Clasificación de las casquillos según la forma exterior.

3.6.2.1.3 Según la forma externa del culote (Figura 3.13.)

- Pestaña
- Ranura
- Reforzada
- Ranura y pestaña
- Ranura y pestaña corta

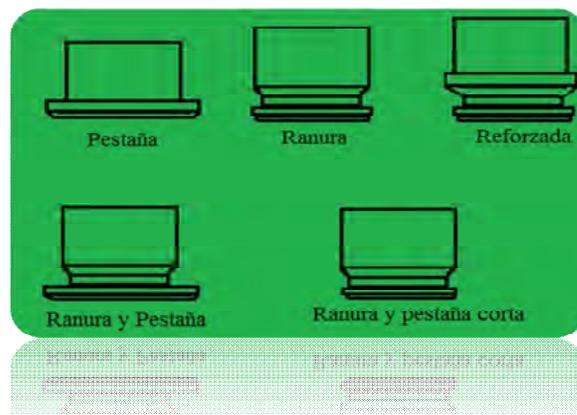


Figura 3.13 Clasificación de la casquillo según la forma del culote.

El culote del cartucho está fabricado de latón y es de mayor o menor longitud, tiene alojado el pistón o cápsula iniciadora y un reborde o pestaña que sirve de tope del cartucho en el arma y facilita la extracción^[11].

3.6.2.1.4 Según el sistema de percusión:

-Los cartuchos de percusión central: tienen un fulminante o mezcla iniciadora ubicada en el centro de la base del casquillo.

Dependiendo de la existencia o no de yunque pueden ser:

- Boxer

-Berdan (Figura 3.14)

Los cartuchos de percusión anular: no tienen un fulminante que sea notoriamente visible. La mezcla iniciadora se encuentra alrededor de la base interior del casquillo. Cuando la aguja de percusión golpea el borde de la base del casquillo, la mezcla iniciadora explota, encendiendo la pólvora.

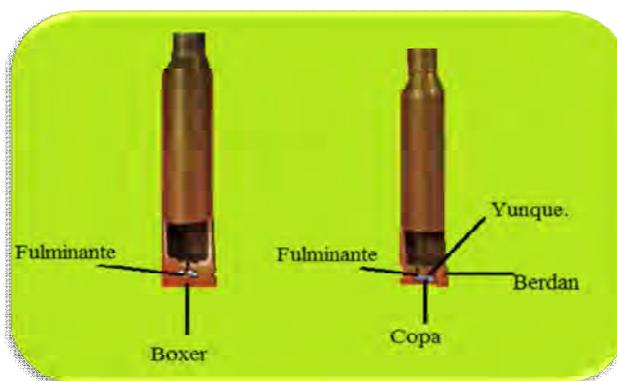


Figura 3.14 Comparación de casquillos reales según el sistema de percusión.

3.6.2.2. Cápsula iniciadora (Pistón).

La cápsula iniciadora o pistón es la parte del cartucho donde se aloja la sustancia iniciadora encargada de comenzar la ignición. Esta especie de bomba diminuta contiene un fulminante que produce una deflagración al ser golpeada.

Esta pequeña explosión provoca una llamarada que comunica el fuego a la carga de pólvora iniciando una reacción química que la convierte en gas. Debido a la expansión de los gases, esta reacción, produce un aumento de volumen que se traduce en presión que impulsará a la bala. ^[1]

Existen dos sistemas diferentes de cápsula iniciadora, que se conocen en todo el mundo con los nombres de Boxer y Berdan.

El sistema Boxer está caracterizado por llevar incorporado el yunque en la propia cápsula y la comunicación con la carga de proyección se realiza por un solo oído situado en el centro del culote del casquillo.

El sistema Berdan se caracteriza por el yunque que se sitúa en el culote del propio casquillo y no dentro de la cápsula iniciadora. Así, la comunicación con la

carga de proyección se realiza por dos oídos situados a ambos lados del yunque (Figura 3.15).^[11]

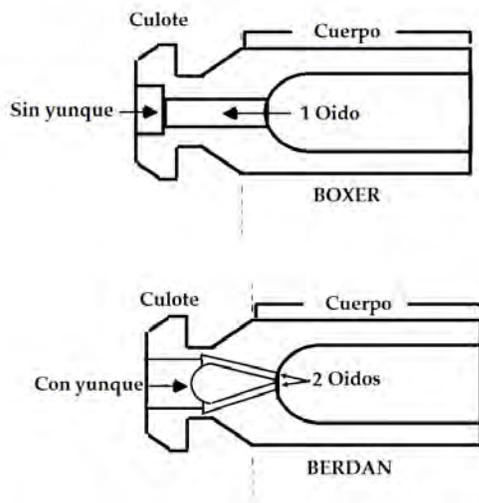


Figura 3.15. Estructura básica del sistema Boxer y Berdan. Sistemas inventados en el siglo XIX.

3.6.2.2.1. Componentes básicos de la cápsula iniciadora.

La mayoría se componen de las siguientes partes:

- Sustancia iniciadora. Consiste en una mezcla explosiva sensible a la percusión, con compuestos oxidantes, reductores y elementos metálicos, que producen una detonación y un chorro de fuego cuando se aplica sobre ella la energía mecánica adecuada.
- Copela. Es la parte metálica del pistón que contiene la pasta iniciadora y en algunos casos el yunque.
- Yunque. Pieza metálica contra la que choca la pasta iniciadora, cuando impacta el percutor del arma en el centro de la cápsula. De la exacta ubicación del yunque

y de sus dimensiones, depende en gran parte la sensibilidad del pistón ^[1] (Figura 3.16.).

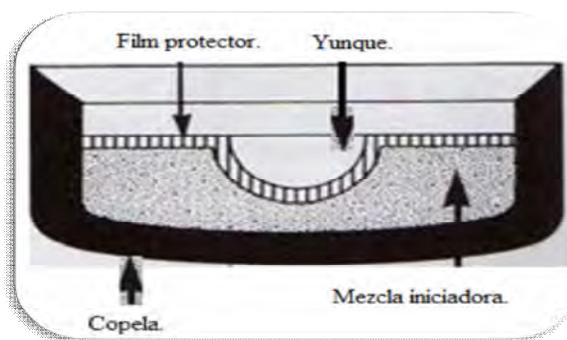


Figura 3.16. Estructura básica de la cápsula iniciadora.

3.6.2.2.2. Características de la cápsula iniciadora.

- Sensibilidad al chocar del percutor.
- Comunicar el fuego a la pólvora de forma adecuada, es decir; que ésta pueda mantener una descomposición progresiva.
- Ser inalterable en condiciones ambientales adversas.
- Fiabilidad en su funcionamiento. ^[1]

3.6.2.2.3. Mezclas iniciadoras.

Se han empleado muchas mezclas iniciadoras a lo largo de la historia. Sin embargo, los elementos básicos más comunes han sido el fulminato

de mercurio ($\text{Hg}(\text{CNO})_2$), el estifnato de plomo/ tetraceno ($\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_9\text{Pb}/\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}$) y clorato potásico (KClO_3). Estas sustancias detonan por fricción,

choque o llama y son capaces de transmitir la explosión a la pólvora con la que se halla en contacto, se caracterizan por ser sustancias muy sensibles y sobre todo inestables. [11]

En la actualidad los fulminantes o mezclas iniciadoras están clasificadas según la mezcla con la cual fueron elaboradas, comúnmente la mezcla de estifnato de plomo ($C_6H_3N_3O_9Pb$), nitrato de bario ($Ba(NO_3)_2$) y trisulfuro de antimonio (Sb_2S_3); así como compuestos orgánicos nitrogenados, llamados sinóxido (SinoxidTM), cada uno con una función distinta. (Tabla 3.1).

Se han desarrollado nuevos tipos de detonantes, entre ellos el SintoxTM (tabla 3.2) que contiene diazodinitrofenol ($C_6H_2N_4O_5$), peróxido de zinc (ZnO_2), titanio en polvo (Ti) y Nitrocelulosa. [6]

Otro tipo de mezclas existentes son el *mixto fulminato de mercurio* que contiene fulminato de mercurio ($Hg(CON)_2$), Nitrato de potasio (KNO_3) y trisulfuro de antimonio (Sb_2S_3) y el *mixto trinitrorresorcinato de plomo* cuya composición es una mezcla primaria compuesta por sulfuro de antimonio (Sb_2S) y nitrato de bario ($Ba(NO_3)_2$), óxido de aluminio (Al_2O_3), solución de goma arábica, tetraceno ($C_{24}H_{50}$) y trinitrorresorcinato de plomo ($Pb(CNS)_2$). [7]

Tabla 3.1. Composición química de los fulminantes SinoxidTM

Compuesto	Función	% en la mezcla
Estifnato de plomo	Iniciador	38 a 40%
Nitrato de bario.	Oxidante	30 a 43%
Trisulfuro de antimonio.	Combustible	10 a 16%
Compuestos orgánicos nitrogenados	Sensibilizador	22 a 1%

Tabla3.2. Composición química de diferentes tipos de fulminantes.

Función	Fulminante			
	Mixto fulminato de	Mixto trinitrorresorcinato	Sinoxid TM	Sintox TM
Sensibilizador	-----	Tetraceno	Tetraceno	Tetraceno
Explosivo	Hg (CNO) ₂	Pb(CNS) ₂	[C ₆ H ₃ N ₃ O ₉] Pb	C ₆ H ₂ N ₄ O ₅
Oxidante	KNO ₃	Ba(NO ₃) ₂ / Sb ₂ S ₃	Ba(NO ₃) ₂ /	ZnO ₂
Reductor	Sb ₂ S ₃	Al ₂ O ₃	Sb ₂ S ₃	Ti

3.6.2.3. Pólvora (Propelente).

La pólvora componente principal de un cartucho es un polvo explosivo utilizado en la balística, la pólvora negra, descubierta por los Chinos es una mezcla explosiva compuesta por un 75% de nitrato potásico, un 15% de carbón y un 10% de azufre aproximadamente; actualmente ya no es utilizada.

El término pólvora proviene de la palabra “polvo” y hoy salvo la pólvora negra, ninguna es un polvo por ello, se prefiere el término propelente como técnicamente correcto.^[1]

El propelente es el elemento propulsor de la bala. Cuando es iniciado por el fuego que produce el pistón, éste arde rápidamente produciendo una gran cantidad de gases que al expandirse empujan la bala a través del cañón del arma. Las pólvoras más empleadas en la actualidad son las denominadas pólvoras sin humo, se clasifican atendiendo su composición en:

3.6.2.3.1 Propelente de simple base. Ésta es la primera pólvora sin humo de uso corriente. Está compuesta por nitrocelulosa gelatinizada, con un componente volátil generalmente éter o alcohol, agregándose otros

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

componentes moderadores de la velocidad de la combustión y anticorrosivos.^[8]

3.6.2.3.2 Propelente de doble base. En éste tipo de pólvora se utiliza nitrocelulosa gelatinizada con un componente no volátil como la nitroglicerina. Esta pólvora tiene la inconveniencia de emitir una fuerte llamarada y efecto erosivo para el arma. Se utilizan pólvoras en esferoides en armas de pequeño calibre.

3.6.2.3.3 Propelente de triple base. Para aminorar la llamarada y agresividad, se le añade a las sustancias antes mencionadas y nitroguanidina, que hace que disminuya la temperatura de combustión de la pólvora.

3.6.2.4 Geometría del grano del propelente.

La granulometría del propelente tiene una importancia fundamental en su combustión y en el control de la misma ya que la producción de los gases depende de la superficie de la pólvora que se está quemando, de tal forma que existen pólvoras esféricas, multi-perforadas cilíndricas, de laminillas, amorfas, etc.^[8] (Figura 3.17.).



Figura 3.17 Diversas estructuras de propelente, la velocidad de quemado se regula con el granulado, cuanto más grueso el granulo es más lenta la combustión.

3.7. Naturaleza de los residuos de disparo.

El fenómeno inicial en el disparo de un proyectil es la ignición del iniciador o el detonante contenido en la cápsula o en la base del cartucho provocado por el golpe del percutor del arma, este evento se produce en una fracción de segundo originando que los gases y partículas calientes inicien la ignición de la carga de propulsión, la presión ejercida por estos gases ocasionan el movimiento del proyectil fuera del cartucho y el movimiento del mismo dentro del cañón del arma, estos mismos gases son responsables de la eyección del casco fuera del arma.

Cuando un arma es disparada gran cantidad de vapores y partículas son expedidos alrededor de la misma, estos productos son llamados en forma general "productos residuales del disparo de un cartucho" o "productos residuales de un arma de fuego" ambos nombres abreviados con las siglas GSR (gunshot residue) [7].

Los GSR se forman a partir de una mezcla de bala parcialmente fundida y vaporizada, producidos bajo las condiciones específicas de alta temperatura (1500-2000 ° C) y presión (104 kPa) después de la detonación de la mezcla de cebadores, que ocurre dentro de diez milésimas de segundo. Estas "determinadas" condiciones contribuyen a la rápida condensación de partículas GSR en su característica morfología de la superficie así como en su distribución. Debido a las fuerzas intermoleculares cohesivas, estas partículas son en su mayoría de forma esférica y varían en tamaño. [1]

El tipo de munición puede tener influencia en la cantidad de residuo formado, en su composición, la dispersión así como en la deposición en el cuerpo y ropa del tirador. Parte de los residuos producidos se pueden encontrar en la parte posterior de la mano, cara, pelo, ropa del tirador y también en los objetos cercanos debido a la generación del cono de deflagración anterior y posterior producidos al disparar

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

un arma de fuego (Figura 3.18). Normalmente, sólo pequeñas cantidades se depositan, pero son suficientes para determinar si un individuo recientemente ha disparado un arma de fuego.^[13]

Los GSR tiene un tamaño aproximado de 0.5 y 20micras, presentándose también en diversas formas siendo la más común la esférica, dichas partículas se componen principalmente de Cu, Ti, Zn Al, Ba, Ni, Sb, Pb, Fe, etc., los cuales son los principales elementos químicos del fulminante. Los GSR están constituidas mayoritariamente por partículas de Ba, Pb y Sb provenientes de:

-El explosivo – trinitrorresorcinato de plomo, que se pone en marcha con un golpe fuerte.^[14]

-La oxidación - nitrato de bario, que promueve la combustión una vez que ha sido iniciada.^[14]

-El combustible - sulfuro de antimonio, que se quema a una velocidad muy alta, el propósito de esta primera quemadura es para encender la pólvora, que impulsa la bala.^[14]

Los factores decisivos en la identificación de GSR son: la composición específica, la morfología y la química de la partícula; así como la caracterización de la población total de partículas detectadas sobre la misma muestra^[14].



Figura 3.18 Conos de deflagración anterior y posterior.

3.8. Antecedentes de la determinación de metales en residuos de disparo de armas de fuego.

Los GSR tienen un alto valor como evidencia significativa de seguimiento que puede ayudar en la investigación de delitos violentos, delitos relacionados con armas de fuego, etc. Se puede afirmar con certeza la presencia y detección de GSR en una persona u objeto encontrado en las proximidades de un arma de fuego en el momento de descarga utilizando algún método o técnica apropiada que ayude a responder preguntas en torno al hecho.

Las técnicas de laboratorio persiguen la confirmación de la presencia de residuos nitrados, carbonosos y metálicos. Dichos análisis se realizan en manos, vestimenta y elementos interpuestos con el objeto o persona a la que se le disparó. ^[15]

Entre las técnicas de investigación que más se han empleado se encuentran:

3.8.1. Prueba parafinoscópica.

La prueba de la parafina, o del nitrato dérmico, desarrollada en el año de 1933, estaba basada en la identificación de nitratos/nitritos en los sujetos vivos. Se cubrían las manos con parafina caliente y posteriormente a la parafina se le hacía reaccionar con difenilamina en ácido sulfúrico. Si la parafina se tornaba azul, indicaba la presencia de nitratos, debiendo hacerse una a dos horas después de la sospecha de haber disparado un arma de fuego.

Los métodos de identificación de nitratos pueden generar falsos positivos por la presencia de nitratos en algunas telas de ropa, fertilizantes, material fotográfico, tabaco, orina o detergentes, blanqueadores, cosméticos, etc. Una prueba de parafina positiva no significa necesariamente que la persona haya disparado un

arma de fuego, ni tampoco una prueba de parafina negativa, que no la haya disparado. Por lo tanto no es una técnica específica.^[15]

3.8.2. Prueba de Harrison –Gilroy.

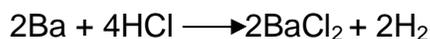
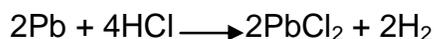
Es una técnica colorimétrica de origen químico para la detección de bario y antimonio procedentes del detonante, así como de plomo, elemento constitutivo del proyectil. Se basa en la detección química de bario y plomo con rodizonato de sodio y el antimonio con trifenil-arsonio.

3.8.3. Técnica de rodizonato de sodio.

Actualmente en las pruebas que se emplean en países latinoamericanos, está la del rodizonato de sodio, éste interacciona con el plomo (Pb), talio (Tl⁺), plata (Ag⁺), cadmio (Cd⁺), bario (Ba²⁺) y estaño (Sn²⁺).

Es una prueba colorimétrica cualitativa, el color inicial del rodizonato es púrpura amarillento, si se hace reaccionar con la muestra en medio ácido y desaparece la coloración amarillenta cambiando a un rosa-marrón, la prueba es significativa para el bario. Si queda un color escarlata, la prueba es significativa para plomo. Si no se observa ningún cambio de coloración la prueba es negativa.^[15]

Las reacciones que se llevan a cabo en la prueba del rodizonato de sodio son:



Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Los resultados son medianamente confiables, la prueba puede dar falsos positivos en personas que tengan contacto con sustancias que contienen plomo por ejemplo; gasolineros, plomeros, mecánicos, etc.

3.8.4. Técnica de Walker.

La técnica de Walker es utilizada para detectar la presencia de nitritos, sustancias originadas al disparar un arma de fuego, es una técnica colorimétrica de origen químico, se basa en una reacción de disociación primero y enlace o acoplamiento después, utilizando el ácido sulfanílico y la α -naftilamina como reactivos.

Al producirse un disparo con arma de fuego se desprenden derivados nitrogenados de la deflagración de la pólvora, dichos derivados provienen del nitrato de potasio. El nitrito de potasio se identifica con una reacción química que se desarrolla en una hoja de papel fotográfico y ácido sulfanílico que posteriormente se somete a la acción de ácido acético para formar el ácido nitroso y la sal correspondiente (Figura 3.19).^[15]

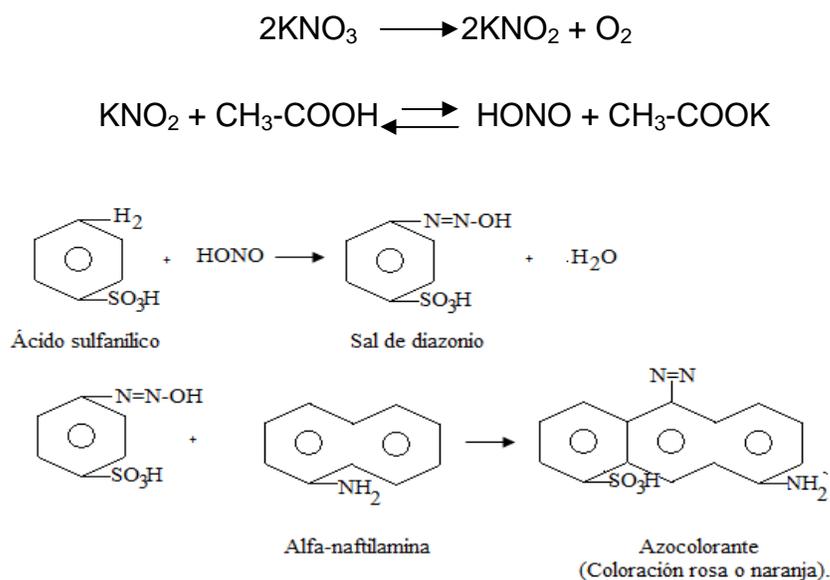


Figura 3.19. Reacción para la determinación de nitritos.

3.9. Factores que influyen en el análisis de residuos de disparo de arma de fuego.

La cantidad de GSR en los tiradores depende de varios factores, tales como el tipo de arma y munición utilizada; la edad del sospechoso, condición del arma, la higiene personal de quien disparó, los hábitos de trabajo, así como el tiempo transcurrido entre el disparo y el análisis.

La cuantificación de los elementos retirados de las manos de los tiradores depende tanto de la calidad de la toma de muestra, del protocolo utilizado y de los instrumentos analíticos empleados.^[16]

3.9.1. Tiempo.

Se refiere al tiempo que ha transcurrido entre el disparo y el análisis, debido a que existen diferentes formas de que los residuos depositados en la mano vayan disminuyendo, teniendo un resultado no tan confiable.^[16]

3.9.2. Calibre del arma.

Factor importante ya que dependiendo del calibre de la misma es la cantidad de residuos y el tipo de partículas que se depositan en la mano del sospechoso.^[16]

3.9.3. Edad de la persona.

Entre mayor es la persona, las partículas permanecen más tiempo en la piel debido a que la cantidad de humedad que existe en su piel es menor a la humedad que existe en la piel de una persona joven.

Lo anterior se explica porque la piel está constituida por tres capas: la epidermis, capa superficial, la dermis que está por debajo de la epidermis y contiene un rico plexo de vasos sanguíneos, terminaciones nerviosas, vasos linfáticos, glándulas

sudoríparas, folículos pilosos y finalmente la sub-dermis o tejido celular subcutáneo que contiene tejido graso, vasos sanguíneos y linfáticos.

Hay dos tipos de colágeno, el soluble y el insoluble, el primero es característico de la piel joven con moléculas que se pueden desplazar dando la posibilidad a la piel de absorber humedad. Puesto que la secreción de las glándulas sebáceas y sudoríparas decrece con la edad, la piel se vuelve seca, arrugada y envejecida.^[16]

3.9.4. Lavado de manos.

Lavarse las manos continuamente provoca que se vayan removiendo poco a poco los residuos depositados en la mano, sin embargo se necesitaría lavarse las manos muchas veces para eliminar totalmente los residuos y lograr una alteración en el análisis de GSR.

Existe la creencia de que cuando una persona ha disparado un arma de fuego y se le practica el análisis de GSR, se puede orinar en sus manos y el análisis dar negativo; esto es incorrecto, lo único que sucede es que la orina tiene un pH entre 4 y 8 por lo que quita mayor cantidad de partículas con respecto al agua, pero no significa que se eliminen las partículas por completo.^[16]

Las técnicas analíticas y factores que influyen en el análisis de GSR son parte esencial en el descarte de personas involucradas en un delito.

La Espectroscopía de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GFAAS), es una de las técnicas analíticas más extendidas para el análisis de este tipo muestras debido a su gran accesibilidad, sensibilidad y al reducido volumen de muestra que precisa, aunque en la actualidad se está viendo progresivamente desplazada debido a la expansión de la Espectrometría de Masas-Plasma Acoplado por Inducción (ICP-QMS).

4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON HORNO DE GRAFITO (GFAAS).

4.1. Fundamento teórico.

El principio del método GFAAS se basa en la absorción de luz por parte de un elemento en estado atómico. La longitud de onda a la cual la luz es absorbida es específica de cada elemento. Se mide la atenuación de la intensidad de la luz como resultado de la absorción, siendo la cantidad de radiación absorbida proporcional a la cantidad de átomos del elemento presente.^[17]

El método involucra fundamentalmente 2 procesos: la atomización de la muestra y la absorción de radiación proveniente de una fuente de luz externa por los átomos libres.^[17] (Figura 4.1).



Figura 4.1. Esquema de los constituyentes de un equipo GFAAS.

4.2. Proceso de análisis por Espectroscopía de Absorción Atómica con Horno de Grafito.

Se basa en la inyección de una pequeña cantidad de muestra, generalmente unos pocos μL , en el interior de un horno o tubo de grafito que es calentado eléctricamente. El horno debe ser calentado en tres o más pasos para atomizar adecuadamente la muestra que generalmente contemplan:

- 4.2.1 Secado. Una vez que la muestra ha sido inyectada en el tubo de grafito (5-20 μL), se calienta a una temperatura algo inferior al punto de ebullición del disolvente (usualmente cercano a 100 °C). El objetivo de esta etapa es la evaporación del disolvente los componentes volátiles de la matriz. ^[17]
- 4.2.2 Calcinado. El próximo paso del programa es el calcinado por incremento de la temperatura, para remover la mayor cantidad de material (materia orgánica) de la muestra como sea posible, sin pérdida del analito. La temperatura de calcinación usada varía típicamente en el intervalo de 350 a 1500 °C. Durante el calcinado, el material sólido es descompuesto mientras que los materiales refractarios, como por ejemplo los óxidos, permanecen inalterados. ^[17]
- 4.2.3 Atomización. En esta etapa, el horno se calienta rápidamente a altas temperaturas (1800-2800 °C) para vaporizar los residuos del paso de calcinado. Este proceso lleva a la formación de átomos libres en el camino óptico. Se mide la absorbancia durante este paso. La temperatura de atomización depende de la volatilidad del elemento. ^[17]

4.2.4 Limpieza. En la etapa para limpieza del horno se alcanza una temperatura algo superior a la temperatura de atomización a fin de quemar el analito remanente y evitar el efecto de memoria.

Cuanto mejor sea la separación de los elementos contaminantes del analito, mejor será la atomización y la determinación estará más libre de interferencias.^[17]

4.3. Atomizadores electrotérmicos.

En este sistema, la atomización tiene lugar en un tubo cilíndrico de grafito abierto en ambos extremos y que tiene un orificio central para la introducción de la muestra mediante un inyector automático. Este tubo intercambiable se ajusta perfectamente a un par de contactos eléctricos que se ubican en los dos extremos del mismo. Estos contactos se mantienen dentro de un módulo refrigerado por agua. Dos corrientes de gas inerte circulan por este módulo: una corriente externa que evita la entrada de aire exterior y permite que dentro del tubo se alcance la atomización de la muestra y una corriente interna que fluye por entre los dos extremos del tubo y sale por el orificio central del compartimiento de muestra. Esta corriente no sólo elimina el aire sino que sirve también para desalojar los vapores generados a partir de la matriz de la muestra durante las dos primeras etapas de calentamiento.^[17]

Se ha demostrado que reduciendo la porosidad natural del tubo de grafito pueden disminuirse algunos efectos de la matriz y mejorarse la reproducibilidad en aquellos aspectos asociados al proceso de atomización. Para mitigar este efecto, suele recubrirse la superficie de grafito con una fina capa de grafito pirolítico, que permite sellar los poros del horno.

Existen dos tipos de tubos de grafito: con plataforma incorporada y sin plataforma. Los tubos provistos de plataforma poseen una pieza de grafito pirolítico sólido que contiene una depresión central para contener el líquido. La muestra se evapora y se calcina sobre esta plataforma de acuerdo con el programa de temperatura establecido previamente.^[17]

El aumento de temperatura es controlado dentro del tubo, debido a que un aumento brusco en la misma retrasa la atomización ya que la muestra no tiene el tiempo de contacto suficiente con la pared del horno. De este modo, se obtienen resultados más reproducibles.

La atomización del analito que ocurre en la plataforma se desarrolla en un ambiente significativamente más caliente que si hubiese ocurrido en la pared del tubo de grafito. Uno de los beneficios de la plataforma es proporcionar un ambiente a elevadas temperaturas cuando se da el proceso de atomización; de este modo, se consigue disminuir las interferencias y las señales de fondo generadas por los elementos volátiles.^[17]

Sin embargo, las plataformas pirolíticas poseen limitaciones prácticas. El volumen de muestra que puede ser descargado dentro de la plataforma está limitado. Las plataformas también pueden causar una pequeña reducción en el rendimiento de la luz, por lo que la alineación es crítica para asegurar un máximo de beneficio. Además, se requieren programas térmicos que alcancen temperaturas más elevadas.^[17]

Los tubos de grafito transversales eliminan los problemas asociados con los dispuestos en forma longitudinal.^[17] Los tubos transversales incluyen dispositivos de cada lado, los cuales están insertos en los contactos eléctricos. Cuando se aplica la potencia eléctrica, el tubo se calienta alrededor de su circunferencia

(transversalmente), de esta forma, se reducen los problemas de condensación que ocurren en el sistema anterior. Una ventaja adicional de los sistemas de tubos transversales es que permiten la corrección por efecto Zeeman y proveen una mejora significativa en el rendimiento de la luz.

El efecto Zeeman es el cambio del espectro atómico cuando un átomo es modificado por acción de un campo magnético: la señal de absorción única se desdobra en dos o más componentes simétricamente dispuestos en torno a la posición normal de absorción. Por otro lado, el espectro de la absorción de fondo no es usualmente afectado por campos magnéticos.^[17]

4.4. Tipos de Interferencias en Espectroscopía de Absorción Atómica con Horno de Grafito.

4.4.1. Interferencia espectral.

Refiere el solapamiento de la señal del analito entre dos o más analitos o moléculas en las muestra o con señales del horno.

4.4.2. Interferencia química.

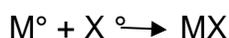
Cuando los elementos forman óxidos diatómicos muy estables son atomizados de manera incompleta a la temperatura del horno, entonces el espectro de la molécula da una señal borrosa o muy compleja, como en el caso del Bario.^[21]

4.4.3. Absorción de fondo.

Esta es una atenuación no específica de la luz a la longitud de onda del analito, ocasionada por componentes presentes en la matriz de la muestra. Estas bandas de absorción se deben normalmente a absorción molecular o a dispersión de la luz causada por compuestos sin disociar de la matriz en el camino óptico durante la atomización.^[17]

4.4.4. Interferencias no espectrales.

Las interferencias no espectrales resultan cuando diversos componentes de la matriz inhiben la formación de átomos libres del analito. Las interferencias no espectrales se representan generalmente de acuerdo a la siguiente ecuación:



donde:

M° = átomos libres del analito

X° = átomos de algún componente de la matriz

MX =Compuesto poco volátil.^[17]

4.5. Ventajas y desventajas de la Espectroscopía de Absorción Atómica con Horno de Grafito.

4.5.1. Ventajas

- Sensibilidad elevada. Se debe fundamentalmente a la alta eficiencia del proceso de atomización.
- Bajos límites de cuantificación.
- Volúmenes de muestra pequeños. En general se utilizan volúmenes comprendidos entre 5 y 20 μL .^[18]

4.5.2. Desventajas.

- Menor reproducibilidad.
- Interferencias comunes: Señales de fondo y efectos de memoria.
- Tiempo largo de análisis por muestra (aproximadamente entre 6-8 minutos).^[18]

5. ESPECTROMETRÍA DE MASAS-PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN (ICP-QMS).

Desde principios de los años ochenta, la Espectrometría de Masas-Plasma de Acoplamiento inductivo (ICP-QMS) se ha desarrollado hasta convertirse en una de las técnicas más importantes para el análisis elemental, debido a sus bajos límites de detección para la mayoría de los elementos, su alto grado de selectividad y su razonable buena precisión y exactitud. ^[18]

Los límites de detección alcanzados por el ICP-QMS son mucho más bajos que los de otras técnicas analíticas convencionales como la fluorescencia de rayos x, espectrometría de emisión o absorción atómica, etc.

Las aplicaciones incluyen el análisis de muestras geológicas, biológicas, metalúrgicas, petroquímicas, suelos y sedimentos así como muestras forenses. ^[19]

Para describir con mayor facilidad un ICP-QMS, se puede dividir el sistema en cinco partes:

- 5.1. Introducción de muestras.
- 5.2. Generación de iones (Plasma). Plasma Inductivamente Acoplado.
- 5.3. Interfase de acondicionamiento del haz de iones.
- 5.4. Discriminador de iones (cuadrupolo).
- 5.5. Sistema de Detección. ^[17]

5.1. Introducción de la muestra.

La técnica de ICP-QMS se utiliza principalmente para la determinación de concentraciones de elementos traza en los sólidos inorgánicos y líquidos. La

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

muestra acuosa, que en general es ligeramente acidulada, se introduce por un capilar, mediante una bomba peristáltica. (Figura 5.1) ^[17]

El propósito de la bomba peristáltica integrada es compensar las diferencias en la velocidad de absorción de la muestra debido a la diferente viscosidad que ésta presenta, regula la velocidad de absorción de la misma mediante la variación de la velocidad de los rodillos y garantiza un caudal constante de dicha muestra líquida al nebulizador.

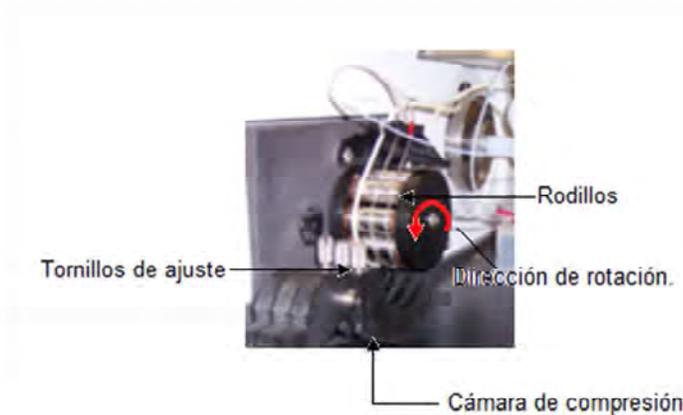


Figura 5.1. Bomba peristáltica

La muestra entra al nebulizador a través del tubo capilar y se ve forzado a pasar a través de la punta de éste, al mismo tiempo que el argón ingresa para producir pequeñas gotas de niebla, “spray”. Estas gotitas luego viajan en la cámara de nebulización que está unida al nebulizador.

La cámara de nebulización separa las gotas de aerosol de la muestra. Las gotas grandes son removidas a un drenaje por gravedad y por el impacto con la pared de la cámara de nebulización. Sólo alrededor del 1% de las gotitas se transportan a través de un pequeño tubo de inyección en la antorcha del ICP. El tubo inyector en el sistema estándar está construido de alúmina, pero opcionalmente puede estar construido de cuarzo. Las gotas de aerosol de muestra a continuación pasan a través de una región de la antorcha.

En el presente trabajo se utilizó un nebulizador de flujo cruzado y la cámara de nebulización es tipo Scott, ambos construidos de Rytón™ polímero resistente a los ácidos minerales y disolventes orgánicos.

5.2. Generación de iones. Plasma Inductivamente Acoplado.

El plasma inductivamente acoplado alcanza temperaturas de 6000 a 10,000 K. La elevada temperatura, la estabilidad y el entorno inerte de Ar, eliminan gran parte de las interferencias que se encuentran en llamas de combustión. Los plasmas se usan casi exclusivamente en emisión, porque la temperatura es lo bastante alta para excitar a la mayoría de los átomos.

El plasma inductivamente acoplado tiene como finalidad deshidratar la muestra, atomizarla (romper su estructura molecular), excitar los átomos presentes y por último ionizarlos; esto se logra gracias a las temperaturas que alcanzan este tipo de plasmas.

Cuando se utiliza un gas como el argón para obtener un plasma, se necesita una fuente de energía externa en forma de campo electromagnético para ionizar los átomos del gas y así crear y mantener el plasma. Cuando el plasma está encendido, se observa una luminosidad azulada proveniente de los átomos de Ar en su continua excitación-des-excitación.

Los plasmas inductivamente acoplados se obtienen cuando se aplica una corriente de radiofrecuencia (RF) a través de una bobina. De esta forma, el campo electromagnético oscilante dentro de ésta es el encargado de suministrar energía a los iones.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Dentro de la bobina, se encuentra un dispositivo de cuarzo llamado antorcha donde se forma el plasma. La antorcha consta de dos tubos concéntricos de cuarzo a través del cual el argón fluye a diferentes velocidades.

El tubo exterior está rodeado por la bobina de carga de RF. La alimentación de la bobina está acoplada al plasma por inducción eléctrica. (Figura 5.2).

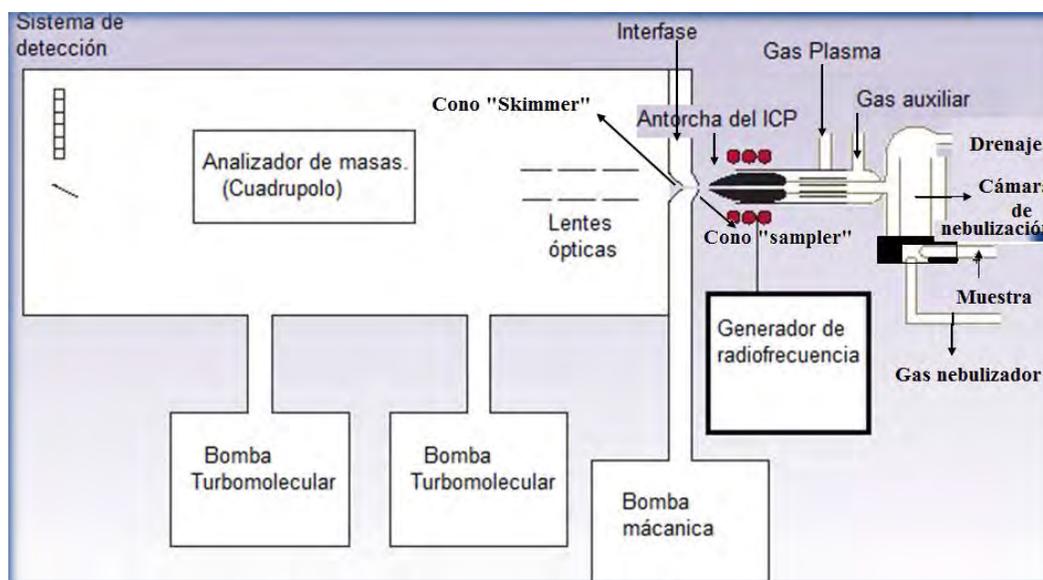


Figura 5.2. La antorcha y el sistema de introducción de muestras Ryton™.

5.3. Interfase de acondicionamiento del haz de iones.

La introducción de los iones (generados en el plasma) dentro del sistema de detección presenta una dificultad fundamental: el plasma inductivamente acoplado opera a presión atmosférica, mientras que el discriminador de masas y el detector están en un espacio a alto vacío.

El equipo ICP-QMS utilizado en este trabajo (Figura 5.3.) requiere que el espectrómetro de masas trabaje en condiciones de alto vacío, mientras que el ICP opera a presión atmosférica.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.



Figura 5.3. ICP Mass Spectrometer ELAN DRC-e, Axial Field Technology , Perkin Elmer SCIEX.

Debido a los requisitos de presión diferentes, el equipo incluye una región de interfaz que transfiere los iones del plasma al espectrómetro de masas a través de varias reducciones de la presión por pasos

La interfaz contiene dos conos, el cono de muestreo “sampler” y el cono “skimmer” (que se muestra en la figura 5.4). El cono de muestreo es un cono truncado con forma un orificio central. El diámetro del orificio es de 1,1 mm (0,045 pulgadas). El plasma se dirige hacia el cono de muestreo, el cual aísla los gases que se desplazan a través de la porción central del plasma, permitiendo que solamente los gases que son más ricos en iones de la muestra entren a la región de la interfaz. La mayor parte del gas de plasma de argón es rechazada en el cono de muestra y se retira por una bomba de vacío.



Figura 5.4. Conos de níquel “sampler” y “skimmer”.

Los iones restantes pasan a través de un cono secundario, el cono de "skimmer" el cual tiene un diámetro de orificio de 0,9 mm (0,035 pulgadas). Esta acción de nuevo restringe el flujo de gas y sólo pasa la parte central del flujo procedente del plasma.

La región detrás del cono "skimmer" es bombeada por una bomba de vacío turbo molecular, y se mantiene a una presión de aproximadamente 8×10^{-10} Torr. Esta zona puede aislarse de las presiones más altas.

Después de pasar la región de interfase a través del cono "skimmer", la corriente de iones de la muestra se enfoca por una lente de iones. La función de la lente es enfocar los iones cargados a través de un cilindro con un campo eléctrico controlado cuidadosamente. Los iones se dirigen y centran en la celda de reacción dinámica (CRD) en la que se lleva a cabo la modificación química del haz de iones, para eliminar las interferencias. El haz de iones pasa entonces al cuadrupolo, siguiendo así con la discriminación de los iones.

5. 4. Discriminación de iones .

El espectrómetro utilizado es básicamente un cuadrupolo electromagnético (también puede ser un hexápolo o un octupolo), que consiste en 4 barras metálicas montadas de forma equidistante entre ellas alrededor de una circunferencia y sometidas a una combinación de corrientes continuas (DC) y alternas (RF), éstas últimas en el intervalo de las radiofrecuencias. Se aplica una combinación de potenciales RF / DC a los pares de las barras del cuadrupolo, de forma que las barras diagonales tienen el mismo potencial, pero las barras adyacentes están 180° en cuanto a la componente alterna. Con los voltajes DC y RF se consigue atraer y repeler a los iones de tal manera que su trayectoria dentro

del cuadrupolo es alterada, generando así fluctuaciones en el plano perpendicular al eje principal de movimiento. Debido a esto, los iones se mueven circularmente a través del eje del cuadrupolo, bajo condiciones dadas, los iones de una específica relación m/z (masa /carga) pasarán a través del analizador y alcanzarán el detector.^[17]

Una de las principales ventajas de este sistema, es que los valores de los potenciales directo y alterno pueden ser modificados en tiempos muy cortos (milisegundos). De esta forma, se puede seleccionar una determinada relación m/z , recolectar los isótopos ionizados que logren atravesar hasta el detector y luego modificar los parámetros para seleccionar rápidamente y secuencialmente otra masa.^[21]

5.5. Sistema de detección.

El detector que se utiliza generalmente es un multiplicador de electrones (*channeltrone-multiplier*). Este tipo de detectores funciona por el mismo principio que un tubo fotomultiplicador, pero con iones. El detector está constituido por una serie de dínodos conectados a potenciales cada vez mayores conforme se va recorriendo su interior. Una vez que los iones pasan el cuadrupolo, son atraídos por el alto voltaje aplicado al interior del detector; cuando un ion colisiona con la superficie (interior) del primer dínodo, se emiten electrones secundarios que son atraídos por la siguiente diferencia de potencial y así sucesivamente. Por cada etapa, se generan cada vez más electrones secundarios ya que se produce un efecto en cascada. La amplificación que logra este tipo de detectores llega hasta 10⁸ (cargas eléctricas elementales) por cada ion en la entrada.^[22]

El hecho de disponer de factores de amplificación elevados es conveniente ya que se traduce en altos niveles de sensibilidad, el detector cuenta con dos modos de

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

detección, un contador de pulsos propiamente dicho y un integrador de señales que funciona sólo para altas tasas de recuento. Este circuito integrador produce señales menos estables, pero cuando se utiliza con señales suficientemente intensas los resultados son satisfactorios.

El sistema de ICP-QMS puede medir simultáneamente la mayoría de los elementos del sistema periódico.^[23]

6. EXPERIMENTACIÓN.

6.1. Material, equipos y reactivos.

6.1.1. Material de laboratorio.

- Frascos de polipropileno con tapa de 25, 50, 120, 500 y 1000 mL.
 - Matraz Aforado de 10, 25, 100 y 1000 mL.
 - Probeta de 100 mL.
 - Micropipetas Eppendorf de 20-200 μ L 100-1000 μ L y 500-5000 μ L.
 - Gradilla para tubos de ensayo.
 - Tubos de ensayo de polipropileno con tapa de 10 mL.
 - Pipetas Beral de 3mL.
 - Guantes de nitrilo.
 - Papel filtro No.42, 5.5 cm
 - Embudos de polipropileno para filtración rápida.
 - Pinzas chicas de plástico.
 - Bolsas de plástico con sello hermético.
 - Vasos de precipitado y material común de laboratorio.
 - Tubos de grafito THGA Estándar PerkinElmer.
 - Tubos de Grafito THGA Estándar Q/END CAP Perkin-Elmer.
 - Pistola semiautomática marca Llama calibre 0.380 auto.
 - Cartuchos calibre 0.380 marca Águila.
- Y material común de laboratorio.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

6.1.2. Equipo de laboratorio.

- Balanza Sartorius Modelo BP221S.
- Vortex. Lab Dancer IKA, Modelo MS3 Digital 100-240 V, 50/60Hz.
- Agitador Ultrasónico Sper Scientific , 50/60 Hz.
- Parrilla Thermolyne 120 Volts.
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica AANALYST 600 con Muestreador Automático AS 800 PerkinElmer.
- ICP Mass Spectrometer ELAN DRC-e, Axial Field Technology, Perkin Elmer SCIEX.

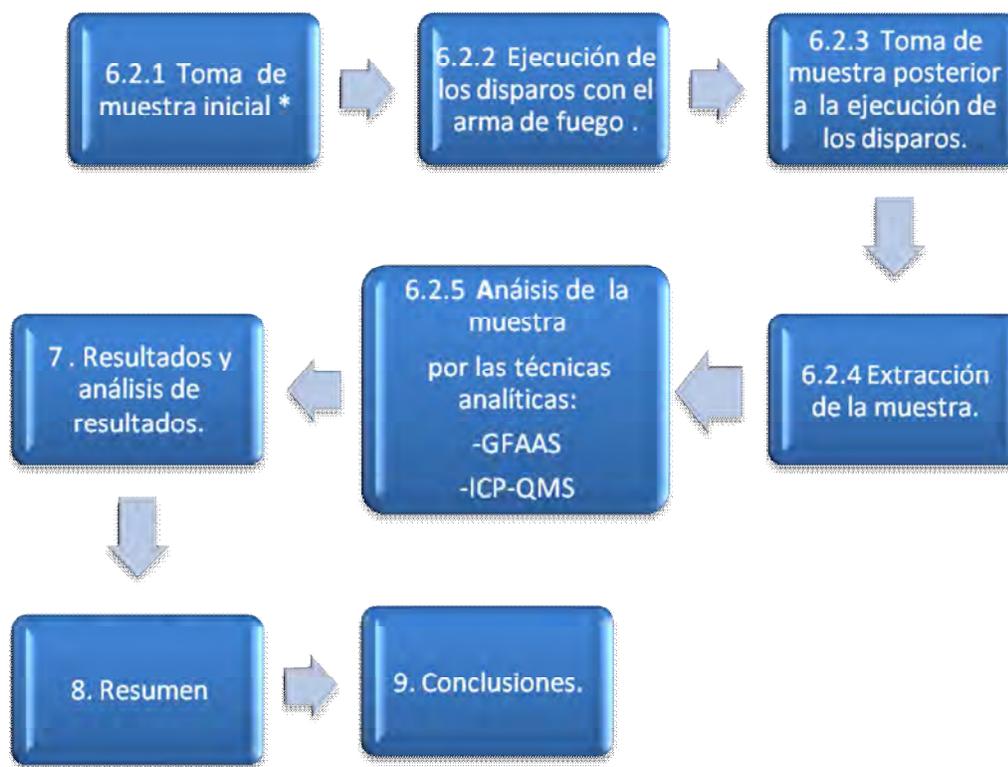
6.1.3. Reactivos y disoluciones.

Reactivo	Marca	Concentración
Estándar de Plomo (Pb)	High-Purity Standards	1000 µg/mL
Estándar de Bario (Ba)	High-Purity Standards	1000 µg/mL
Estándar de Níquel (Ni)	Aldrich	1000 µg/mL
Estándar de Antimonio (Sb)	High-Purity Standards	1010 µg/mL
Fosfato monobásico de amonio (NH ₄)H ₂ PO ₄	Merck	99.99% Suprapur
Ácido nítrico (HNO ₃)	J.T Baker	69-70.0%
Estándar de cobalto (Co)	High-Purity Standards	1000 mg/L
Estándar de platino (Pt)	High-Purity Standards	1000 mg/L
Estándar de Rutenio (Ru)	High-Purity Standards	1000 mg/L
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Merck	96%
Disolución de lavado Std Elan & DRC-e (HNO ₃)	Perkin Elmer	1%
Estándar de Bismuto (Bi)	High-Purity Standards	10 µg/mL

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Reactivo	Marca	Concentración
Estándar multielemental Renio (Re) y Zirconio (Zr)	Perkin Elmer	9.95 µg/mL
Nitrato de magnesio hexahidratado (Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O)		
Hyclin-plus		Concentrado
Disoluciones (Ver Anexo A).		
-Disolución estándar con 100 µg/L de Pb en HNO ₃ al 0.2%.		
- Disolución estándar con 200 µg/L de Ba en HNO ₃ al 0.2%.		
- Disolución estándar con 20 µg/L de Sb en HNO ₃ al 0.2%.		
Modificador de matriz (NH ₄)H ₂ PO ₄ al 4% v/v		
Modificador de matriz 0.050 mg (NH ₄)H ₂ PO ₄ + 0.003 mg Mg(NO ₃) ₂		
Disolución de HNO ₃ 3% v/v.		
Disolución de HNO ₃ 10% v/v.		
Disolución multielemental de analitos (Pb, Ba y Sb) de 10, 4 y 0.2 mg/L en HNO ₃ al 1%		
Disolución multielemental de Estándares internos (Bi, Re y Zr) 0.2 mg/L en HNO ₃ al 1%		
Material de referencia (Sintético, ver anexo B)		

6.2. Procedimiento experimental general.



*El muestreo se realizó con la participación de 5 voluntarios, quienes fueron identificados por las letras A, B, C, D y E. Dichos sujetos fueron cuestionados, acerca de las actividades cotidianas que realizan para determinar si existe una fuente de exposición a los elementos de interés (Pb, Ba y Sb), que pudieran alterar los resultados obtenidos en el muestreo inicial.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.
FACULTAD DE QUÍMICA.



Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS

Código de identificación: (A) (B) (C) (D) (E).

Sexo: _____

Edad: _____

Ocupación: _____

1.- En las últimas horas ha estado usted en contacto directo con:

___ Gasolina. ___ Pintura (comercial). ___ Insecticidas ___ Diesel ___ Tabaco

Figura 6.1. Cuestionario para determinar exposición externa a los analitos de interés. (Ver anexo C).

6.2.1. Toma de muestra inicial.

Para realizar la toma de muestra inicial se siguieron las indicaciones otorgadas por el personal capacitado de la "Procuraduría General de Justicia del Distrito Federal (PGJDF)".

6.2.1.1. Indicaciones previas al muestreo.

- Retirar de las manos anillos, pulseras y relojes.
- Lavar las manos antes de realizar los disparos y
- Evitar contacto con cualquier superficie.

Una vez atendidas estas indicaciones, se realizó el muestreo en la región dorsal y palmar de ambas manos siguiendo la técnica de muestreo (ver 6.2.3.1) e identificando la muestra de acuerdo con la tabla 6.1.

6.2.2. Ejecución de los disparos con el arma de fuego.

Se realizaron 1, 3 y 4 disparos con una pistola de funcionamiento semiautomático marca Llama Calibre 0.380, capacidad de cargador 7 cartuchos + 1 cartucho (en la recámara adicional). Arma de fabricación española (Figura 6.2).

Los cartuchos utilizados fueron calibre 0.380 auto marca Águila, con bala normal, encamisada de cobre, de punta redondeada, casquillo de latón y núcleo de plomo de percusión central. (Figura 6.3.)



Figura 6.2 Pistola semiautomática marca Llama calibre 0.380 auto.



Figura 6.3 Cartuchos calibre 0.380 marca Águila.

El personal capacitado del área de balística de la PGJDF, se encargó de:

- Instruir brevemente a los participantes sobre el manejo y el uso de armas de fuego tipo pistola.
- Preparar el arma con 1 ,3 ó 4 cartuchos según fuera el caso.
- Limpiar el arma con tela de algodón libre de metales, entre cada disparo efectuado.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

La ejecución de los disparos se realizó una vez limpia y cargada el arma. El personal del área de balística entregó la misma al voluntario, quien se acercó al cajón de disparos (Figura 6.4.), introdujo el arma y procedió a realizar el/los disparos.



Figura 6.4. Cajón para realizar los disparos, vista frente y lateral.

6.2.3. Toma de muestra.

6.2.3.1. Técnica de muestreo.

- 1)** Utilizando guantes de látex desechables se toma la tela y se humedece con 2-3 gotas de HNO_3 al 0.2%.
- 2)** La persona que recolecta la muestra debe sujetar con una mano, el brazo del tirador por debajo de la muñeca y con la otra mano, tomar la muestra.
- 3)** Se frota el aplicador (tela de algodón de 3 x 3 cm) a lo largo de la mano derecha o izquierda del tirador tanto de la parte dorsal como de la palmar, incluyendo toda la zona que pudo estar expuesta al sujetar el arma.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

- 4) Finalmente se coloca el aplicador (tela) en uno de los frascos o tubos previamente lavados (ver anexo D) y se rotula perfectamente (Tabla 6.1.).
- 5) Se repiten los pasos 2 al 4 después de cada ejecución de disparos, con cada una de las secciones de la mano como se muestra en la figura 6.5.
- 6) Cada uno de los tubos de ensayo debe colocarse individualmente en una bolsa de plástico transparente, la cual debe cerrarse con cinta adhesiva y éstos a su vez deben embalarse en otra bolsa plástica transparente.
- 7) Se conservan las muestras en refrigeración hasta que se realice el tratamiento de extracción, para los análisis correspondientes.



Figura 6.5. Toma de muestra en la región dorsal y palmar de ambas manos para el análisis de GSR's.

6.2.3.2. Identificación de las muestras.

De acuerdo con el número de disparos realizados y con la persona que los efectuó se asignó un código a las muestras tomadas, mismas que se resumen en la tabla 6.1.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Tabla 6.1. Código de las muestra tomadas para cada participante, de acuerdo al número de disparos realizados.

Sujeto	Región de la mano	Código de la muestra de acuerdo al número de disparos efectuados.			
		i (0 Disparos)	I (1 Disparo)	III (3 Disparos)	IV (4 Disparos)
A	DI (Dorsal Izquierda.)	A-DI-i	A-DI-I	A-DI-III	A-DI-IV
		A-DD-i	A-DD-I	A-DD-III	A-DD-IV
		A-PI-i	A-PI-I	A-PI-III	A-PI-IV
		A-PD-i	A-PD-I	A-PD-III	A-PD-IV
B	DD (Dorsal Derecha.)	B-DI-i	B-DI-I	B-DI-III	B-DI-IV
		B-DD-i	B-DD-I	B-DD-III	B-DD-IV
		B-PI-i	B-PI-I	B-PI-III	B-PI-IV
		B-PD-i	B-PD-I	B-PD-III	B-PD-IV
C	PI (Palmar Izquierda)	C-DI-i	C-DI-I	C-DI-III	C-DI-IV
		C-DD-i	C-DD-I	C-DD-III	C-DD-IV
		C-PI-i	C-PI-I	C-PI-III	C-PI-IV
		C-PD-i	C-PD-I	C-PD-III	C-PD-IV
D	PD (Palmar Derecha)	D-DI-i	D-DI-I	D-DI-III	D-DI-IV
		D-DD-i	D-DD-I	D-DD-III	D-DD-IV
		D-PI-i	D-PI-I	D-PI-III	D-PI-IV
		D-PD-i	D-PD-I	D-PD-III	D-PD-IV
E		E-DI-i	E-DI-I	E-DI-III	E-DI-IV
		E-DD-i	E-DD-I	E-DD-III	E-DD-IV
		E-PI-i	E-PI-I	E-PI-III	E-PI-IV
		E-PD-i	E-PD-I	E-PD-III	E-PD-IV

Ejemplo: El código A-PD-III indica que, la muestra corresponde al sujeto A, fue tomada de la región palmar de la mano derecha, después de haber realizado 3 disparos con el arma de fuego.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

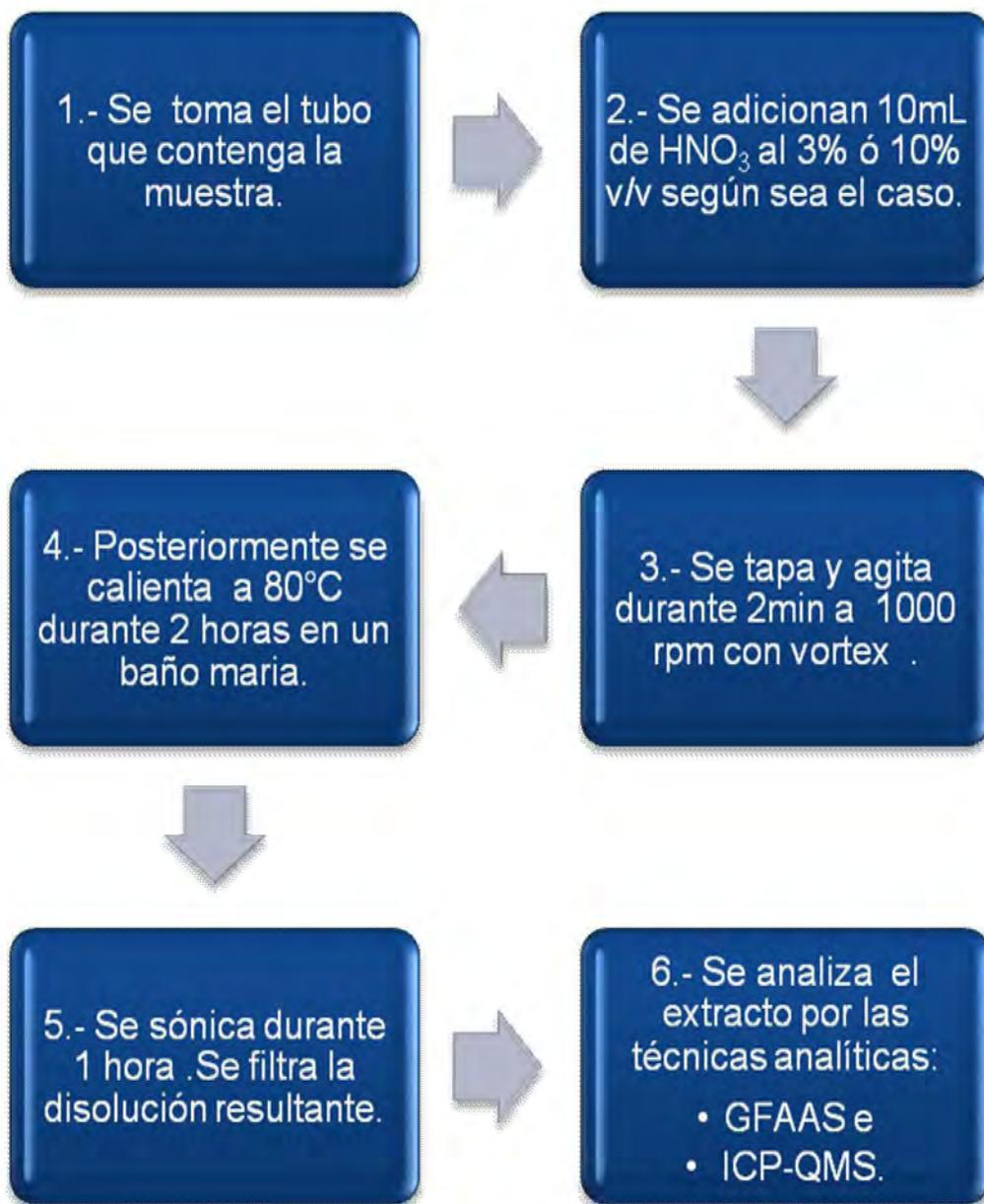
6.2.4. Extracción de la muestra.

Se probaron dos métodos de extracción utilizados comúnmente en el análisis de residuos de armas de fuego.

6.2.4.1. Procedimiento de extracción No. 1 ^[23]



6.2.4.2. Procedimiento de extracción No. 2 ^[24]



Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

El rendimiento de cada uno de los procedimientos de extracción anteriores se determinó a través del porcentaje de recuperación de Pb, Ba y Sb en muestras de naturaleza similar a las obtenidas en el muestreo.

Para probar el rendimiento de dichos procedimientos de extracción, se prepararon las siguientes muestras: “blancos de muestra”, “muestras positivas (fortalecidas con la disolución multielemental de analitos 4 mg/L)” y “muestras positivas con material de referencia (Sintético, ver anexo B)”. Probando además, dos concentraciones de HNO₃ las cuales son 3% y 10%, mismas que se reportan como las concentraciones utilizadas comúnmente para la extracción de GSR.

- Preparación de blancos de muestra:

- 1) Se coloca la tela previamente tratada (ver anexo D) en un tubo de plástico con tapa y se identifica perfectamente.
- 2) Se adicionan 10 mL de HNO₃ al 3% ó al 10% según sea el caso.
- 3) Se repite por triplicado incisos a y b para cada concentración de ácido así como para ambos métodos de extracción a evaluar.

- Preparación de las muestras positivas (fortalecidas con la disolución multielemental de analitos 4 mg/L).

- 1) Se coloca la tela previamente tratada en un tubo de plástico con tapa y se identifica perfectamente.
- 2) Se toma de la disolución multielemental de analitos (Pb, Ba y Sb) de 4 mg/L una alícuota de 0.075 mL y se adiciona a la tela, se deja secar.
- 3) Se adicionan 10 mL de HNO₃ al 3% ó al 10% según sea el caso.
- 4) Se repite por triplicado incisos a y b para cada concentración de ácido así como para ambos métodos de extracción a evaluar.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

- Preparación de las muestras positivas con material de referencia 4 mg/L (Sintético).
- 1) Se coloca la tela previamente tratada en un tubo de plástico con tapa y se identifica perfectamente.
 - 2) Se toma de la disolución Material de referencia (Sintético) de 4 mg/L una alícuota de 0.075 mL y se adiciona a la tela, se deja secar.
 - 3) Se adicionan 10 mL de HNO₃ al 3% ó al 10% según sea el caso.
 - 4) Se repite por triplicado incisos a y b para cada concentración de ácido así como para ambos métodos de extracción a evaluar.

6.2.5. Análisis de la muestra.

6.2.5.1. Experimentación previa al análisis de muestras.

Se inició el trabajo con la técnica analítica GFAAS, en donde fue preciso para cada uno de los metales analizados determinar si se requería una optimización del programa de temperaturas y tiempos de calentamiento preestablecidos para el análisis, de cada uno de los elementos de interés (Pb, Ba y Sb).

Dichos programas resultaron adecuados para el análisis de Pb y Sb esto se demostró al correr las curvas de calibración respectivas con disoluciones patrón elaboradas con estándares certificados y disoluciones patrón preparados con el material de referencia sintético elaborado en el laboratorio (ver anexo B), para ambos elementos los coeficientes de correlación resultaron muy cercanos a la unidad, además de observar las gráficas de absorbancia vs tiempo bien definidas, es decir; la gráfica tenía un solo pico, la señal bajaba a la línea base al transcurrir el tiempo y la señal de fondo era mínima.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

De igual forma se realizó para Ba obteniendo resultados para la curva de calibración y coeficiente de correlación totalmente alejados de un comportamiento lineal. Además de presentar “efecto de memoria”, por lo cual, se realizaron distintas variaciones al programa preestablecido, mismas que se resumen en la tabla 6.2.

Tabla 6.2. Parámetros y condiciones modificados al programa preestablecido para la determinación de Ba por GFAAS.

Parámetro modificado al programa preestablecido.	Resultados	Observaciones
Curva de calibración de 10 - 50 µg/L de Ba.	No hubo curva de calibración	No se obtiene curva de calibración, se modifican las temperaturas y tiempos del programa preestablecido.
Se cambió el intervalo de concentraciones.	Se obtiene curva de calibración con el programa preestablecido por el equipo. No es lineal.	El coeficiente de correlación es de 0.987 para dicha curva. La curva no es lineal. Se modifican nuevamente las temperaturas y tiempos del programa preestablecido.
Nuevamente se modificó el intervalo de concentraciones.	Curva de calibración lineal.	Se observa que el pico transitorio baja a la línea base. Buen resultado para coeficiente de correlación 0.99116. Sigue el efecto de memoria.
Se aumenta un paso de calcinación al programa preestablecido: 2 etapas de Calcinado	Se obtiene una curva de calibración lineal.	Mejora el coeficiente de correlación a 0.998. No mejora la masa característica. Continúa el efecto de memoria.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Parámetro modificado al programa preestablecido.	Resultados	Observaciones
Aumento del flujo del gas para la atomización.	Existe curva de calibración.	El coeficiente de correlación disminuye a 0.954. Disminuye el efecto de memoria.
Se modifica la temperatura de inyección	La curva tiene una tendencia lineal, coeficiente de correlación mejora a 0.9996	La masa característica disminuye hasta 31.3 pg/0.0044 A-s.
Aumento de una etapa de enfriamiento previo a la atomización.	Se vuelve a obtener una buena curva de calibración, una masa característica de 31.3, se introduce una muestra problema.	Elimina posibles interferencias, se mejora el coeficiente de correlación y se mantiene la masa característica.
Aumento en el tiempo de limpieza.	Disminuye efecto de memoria	Elimina posibles residuos de la muestra que no se atomizaron.
Se introdujo el modificador de matriz	Se mejora la linealidad de la curva de calibración.	El coeficiente de correlación aumenta a 0.995 , la masa característica es de 241 pg/0.0044 A-s contra el teórico establecido de 15pg/0.0044 A-s.
Se prueba otro modificador de matriz.	Curva de calibración no lineal.	El coeficiente de correlación disminuye a 0.85509. % RSD arriba de 5 % .
Se prueba nuevamente con otro modificador de matriz .	Curva de calibración no lineal	El coeficiente aumenta a 0.90770, la masa característica obtenida es de 230.5 pg/0.0044 A-s.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Parámetro modificado al programa preestablecido.	Resultados	Observaciones
Se cambió el tipo de tubo de grafito	Curva de calibración lineal. Disminuye considerablemente el efecto de memoria.	Los orificios del nuevo tubo de grafito empleado son más grandes, lo que permite la eliminación de los gases generados dentro del tubo. Se mejora la masa a 17.1pg/0.0044 A-s y se obtienen curvas de calibración con un coeficiente de correlación de 0.9989.

Todas las modificaciones al programa preestablecido para la lectura de bario permitieron establecer las condiciones óptimas al análisis del mismo. Una vez establecidos todos los programas de temperaturas, los cuales se detallan más adelante; se leyeron los “blancos de muestra”, las “muestras positivas (fortalecidas con la disolución multielemental de analitos 4 mg/L)” así como las “muestras positivas con material de referencia (Sintético).

Posteriormente se trabajó en el desarrollo del programa para el análisis de Pb, Ba y Sb por la técnica analítica ICP-QMS, en el cual, se determinaron los parámetros adecuados para el análisis de los metales de interés contenidos en las muestras tomadas previo y posterior a realizar los disparos.

El programa para ICP-QMS se desarrolló analizando los extractos obtenidos de “blancos de muestra”, las “muestras positivas (fortalecidas con la disolución multielemental de analitos 4 mg/L)” así como las “muestras positivas con material de referencia (Sintético)”.

En esta exploración cuantitativa se logró determinar el intervalo aproximado de concentraciones a trabajar, se monitorearon los isótopos ^{205}Tl y ^{209}Bi para ^{206}Pb y ^{208}Pb ; ^{93}Nb , ^{115}In , ^{90}Zr , e ^{89}Y para los isótopos ^{121}Sb y ^{123}Sb ; ^{181}Ta , ^{182}W , ^{184}W y ^{187}Re para los isótopos ^{137}Ba y ^{138}Ba para la elección de los estándares internos e isótopos a monitorear.

Para la elección del estándar interno se consideró que fuera un elemento que no estuviera presente en las muestras, que no interfiriera espectralmente con las masas de los analitos y cuyo comportamiento en el plasma fuera similar a los elementos que se iban a determinar.

Así mismo se determinan finalmente los isótopos de Pb, Ba y Sb con lo que se obtiene el mayor número de cuentas siendo éstas las que se monitorean a lo largo del trabajo experimental.

Se observó la importancia de introducir al equipo una disolución con elementos de masas bajas, medias y altas ($1\ \mu\text{g L}^{-1}$ de Be, Co, In, Ce y U) con el objetivo de conseguir una señal estable y sensible del sistema antes de iniciar la lectura de cualquier muestra y la importancia de monitorear el cociente de masas 140/156 correspondiente a CeO/Ce ya que es indicador del nivel de óxidos en general; este parámetro debe mantenerse por debajo del 2%.^[16]

Los resultados obtenidos de las muestras positivas y blancos de muestra por ambas técnicas analíticas permitieron determinar el método de extracción a utilizar observando la eficiencia del porcentaje de recuperación.

6.2.5.2 Programas para el análisis de Pb, Ba y Sb por GFAAS

6.2.5.2.1 Plomo (Pb)

1. Longitud de onda analítica: 283.3nm
2. Ancho de banda: 0.7nm
3. Tipo de señal: AA-BG
4. Medida de señal: Área de pico (A-S).
5. Tiempo de lectura: 10 seg.
6. Retraso de lectura: 0 seg.
7. Tiempo BOC: 2 seg.
8. Número de replicas: 3
9. Modificador de matriz: 0.050 mg (NH₄)H₂PO₄ + 0.003 mg Mg(NO₃)₂.
10. Volumen total inyectado de estándares y muestras: 20µL.
11. Volumen inyectado de modificador de matriz: 5 µL.
12. Temperatura de inyección: 20°C
13. Velocidad de inyección: 100%.
14. Tipo de tubo: Tubo de grafito Estándar. THGA Q/END CAP PERKIN ELMER

Tabla 6.3. Programa de temperaturas para el análisis de plomo por GFAAS.

Paso #	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (seg).	Tiempo de retención (seg).	Flujo interno (mL/min).	Tipo de gas.
1	110	1	30	250	Normal
2	130	15	30	250	Normal
3	850	10	20	250	Normal
4	1600	0	5	0	Normal
5	2450	1	3	250	Normal

6.2.5.2.2 Bario (Ba).

1. Longitud de onda analítica: 553.6nm
2. Ancho de banda: 0.4nm
3. Tipo de señal: AA-BG
4. Medida de señal: Área de pico (AS).
5. Tiempo de lectura: 5 seg.
6. Retraso de lectura: 0 seg.
7. Tiempo BOC: 4 seg.
8. Número de replicas: 3
9. Modificador de matriz: $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 4%v/v.
10. Volumen total inyectado de estándares y muestras : 20 μL
11. Volumen inyectado de modificador de matriz: 5 μL .
12. Temperatura de inyección: 60°C
13. Velocidad de inyección: 100%.
14. Tipo de tubo: Tubo de grafito Estándar PERKIN ELMER
15. Uso de la unidad de extracción de vapores.

Tabla 6.4 Programa de temperaturas para el análisis de Ba por GFAAS.

Paso #	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (seg).	Tiempo de retención (seg).	Flujo interno (mL/min).	Tipo de gas.
1	110	1	30	250	Normal
2	130	15	30	250	Normal
3	600	10	20	250	Normal
4	900	5	10	250	Normal
5	20	1	6	250	Normal
6	2400	0	5	0	Normal
7	2500	1	6	250	Normal.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

6.2.5.2.3 Antimonio (Sb).

1. Longitud de onda analítica: 217.6nm
2. Ancho de banda: 0.7nm.
3. Tipo de señal: AA-BG
4. Medida de señal: Área de pico (A-S).
5. Tiempo de lectura: 5 seg.
6. Retraso de lectura: 0 seg.
7. Tiempo BOC: 4 seg.
8. Número de replicas: 3
9. Modificador de matriz: Ni 1000µg/mL en HNO₃ 2%.
10. Volumen total inyectado de estándares y muestras: 20µL.
11. Volumen inyectado de modificador de matriz: 5 µL.
12. Temperatura de inyección: 20°C
13. Velocidad de inyección: 100%.
14. Tipo de tubo: Tubo de grafito Estándar .THGA Q/END CAP PERKIN ELMER.

Tabla 6.5 Programa de temperaturas para el análisis de Sb por GFAAS.

Paso #	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (seg).	Tiempo de retención (seg).	Flujo interno (mL/min).	Tipo de gas.
1	110	1	30	250	Normal
2	130	15	30	250	Normal
3	1300	10	20	250	Normal
4	1900	0	5	0	Normal
5	2450	1	3	250	Normal

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

6.2.5.3. Curvas de calibración de Pb, Ba y Sb leídas por GFAAS.

Tabla 6.6. Curva de calibración de Pb para la técnica analítica GFAAS.

Estándar	Concentración (µg/L)	µL de Alícuota (Disolución estándar de 100 µg/L de Pb en HNO ₃ al 0.2%).	Diluyente (µL de HNO ₃ 0.2%)
1	20	4	16
2	40	8	12
3	60	12	8
4	80	16	4
5	100	20	0

Tabla 6.7. Curva de calibración de Ba para la técnica analítica GFAAS.

Estándar	Concentración (µg/L)	µL de Alícuota (Disolución estándar de 200 µg/L de Ba en HNO ₃ al 0.2%)	Diluyente (µL de HNO ₃ 0.2%)
1	40	4	16
2	80	8	12
3	120	12	8
4	160	16	4
5	200	20	0

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Tabla 6.8. Curva de calibración de Sb para la técnica analítica GFAAS.

Estándar	Concentración (µg/L)	Alícuota µL (Disolución estándar de 20 µg/L de Sb en HNO ₃ al 0.2%)	Diluyente (µL de HNO ₃ 0.2%)
1	4	4	16
2	8	8	12
3	12	12	8
4	16	16	4
5	20	20	0

6.2.5.4. Programas para el análisis de Pb, Ba y Sb con la técnica analítica ICP-QMS.

Tabla 6.9. Parámetros de ajuste y adquisición para el análisis de Pb, Ba y Sb con la técnica analítica ICP-QMS

Parámetros de ajuste.	Valor.
Flujo de gas nebulizador (L/min)	0.80
Flujo de gas auxiliar (L/min)	1.20
Flujo de gas plasma (L/min)	13.50
Voltaje de lente (V)	6.00
Poder de RF (W)	1100.00
Voltaje del detector analógico(V)	-1850.00

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Parámetros de ajuste.	Valor.
Voltaje del detector de pulso (V)	950
Umbral de discriminación	70.00
Óxido CeO/Ce	0.024
Doble Carga Ba ²⁺ /Ba	0.042
Antorcha	Cuarzo
Nebulizador	Nebulizador de flujo cruzado
Cámara de rocío	“Scott”
Cono de muestra	Níquel (1.1 mm de diámetro).
Cono “Skimmer”	Níquel (0.9 mm de diámetro).
PARÁMETROS DE ADQUISICIÓN.	
Barridos/ lecturas	150
Lecturas/ Réplicas	1
No. de replicas	3
Iones monitoreados	²⁰⁸ Pb, ¹²¹ Sb, ¹³⁷ Ba, ¹⁸⁷ Re, ²⁰⁹ Bi, ⁹⁰ Zr
Modo del detector	Pulsos
Tiempo de retardo (s)	55

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

6.2.5.5. Curva de calibración de Pb, Ba y Sb para ICP-QMS.

Tabla 6.10. Curva de calibración de analitos para ICP-QMS.

Analitos	Concentración experimental analitos (µg/L).	Concentración estándar interno experimental Re y Zr(µg/L)	Concentración estándar interno experimental Bi(µg/L)	Concentración HNO ₃ (%experimental).
Disolución multielemental de analitos (Pb, Ba y Sb).	0	20.32	20.12	1.01
	1.00	20.35	20.15	1.01
	5.40	20.39	20.19	1.00
	10.56	20.44	20.24	1.01
	20.62	20.31	20.11	1.05
	40.55	20.37	20.17	1.01
	60.89	20.41	20.21	1.01
	80.94	20.39	20.19	1.21
	101.71	20.380	20.18	1.01
	120.88	20.62	20.41	1.02
	141.16	20.28	20.08	1.05
	162.79	20.36	20.16	1.00
	182.45	20.35	20.15	1.01
	203.14	20.24	20.04	1.00

Después de analizar los resultados obtenidos, se seleccionó el isótopo de trabajo para Pb, Ba y Sb así como el estándar interno para cada uno de ellos como se muestra en la tabla a continuación.

Tabla 6.11. Isótopos y estándares internos óptimos para este trabajo experimental.

Isótopo	Estándar interno
²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Bi
¹³⁷ Ba	¹⁸⁷ Re
¹²¹ Sb	⁹⁰ Zr

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

6.2.5.6. Parámetros de validación.

6.2.5.6.1. Linealidad. ^[25]

Define la habilidad del método para obtener resultados de la prueba proporcionales a la concentración del analito. Para evaluar la linealidad del método se prepararon 3 curvas de calibración para el analito de interés en el medio de disolución y en el intervalo de concentraciones establecido. Se calcula el coeficiente de correlación (r), pendiente (m) e intercepto (b), la linealidad del método se demostró con un coeficiente de correlación mayor o igual a 0.99.

6.2.5.6.2. Límite de detección.

Se define el límite de detección (LoD) como el menor contenido que puede medirse con una certeza estadística razonable ^[26]. La recta de regresión de y sobre x se puede utilizar en la práctica para estimar el límite de detección del procedimiento analítico.

El LoD se calculó en este trabajo, con las curvas de calibración leídas por GFAAS e ICP-QMS, utilizando el método de los mínimos cuadrados y el valor del estadístico $S_{y/x}$, que estima los errores aleatorios en la dirección y. ^[27]

$$\text{Límite de detección} = \text{ordenada al origen} + 3S_B$$

$$\text{Donde } S_B = S_{y/x}.$$

Desviación estándar del blanco = S_B

Error aleatorio en dirección y = $S_{y/x}$ =

n = Número de puntos de calibrado

n-2 = Número de grados de libertad.

$$\sqrt{\frac{\sum (Y_i - Y_{\text{calculada}})^2}{n-2}}$$

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

6.2.5.6.3. Límite de cuantificación.

Se refiere a la menor concentración de un analito que puede determinarse con una precisión (repetibilidad) y una exactitud aceptables bajo las condiciones establecidas de la prueba. Se calculo haciendo uso de las curvas de calibración leías en GFAAS e ICP-QMS y calculando el valor del estadístico Sy/x :^[27]

Límite de detección = ordenada al origen + $10S_B$

Donde $S_B = Sy/x$.

6.2.5.6.4. Exactitud^[26]

La exactitud expresa la cercanía de un resultado al valor verdadero. Se determinó leyendo 10 muestras de blancos de reactivos y 10 muestras con el material de referencia preparadas individualmente. Al valor medio del analito en el material de referencia, se le restó el valor medio del blanco. Posteriormente se comparó con

el valor verdadero o verdadero aceptado del material de referencia. Lo anterior se aplicó para ambos métodos analíticos y para cada analito.

6.2.5.6.5. Porcentaje de recuperación^[26]

El porcentaje de recuperación se determinó haciendo adiciones del material de referencia (sintético) a muestras reales tomadas al azar, se calculó la recuperación del analito relativa al valor reportado para cada uno de los analitos en disolución. (Ver Anexo B).

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

6.2.5.6.6. Precisión^[26]

Es la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas.

Se determinó la precisión en condiciones de repetibilidad, es decir, condiciones según las cuales los resultados independientes de una prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y dentro de intervalos de tiempo cortos.

En el presente trabajo se reportan los resultados de porcentaje de desviación estándar relativa (% RSD) para cada muestra, disolución estándar (de Pb, Ba y Sb respectivamente) y material de referencia analizadas por ambas técnicas analíticas como indicador de la precisión.^[16]

$$\%RSD=(s/X_{med})*100$$

Es importante considerar que el criterio usual como control de la precisión es que: el valor de %RSD de tres réplicas para GFAAS sea menor o igual a 5 % y para ICP-QMS %RSD deberá ser menor o igual a 10%.^[16]

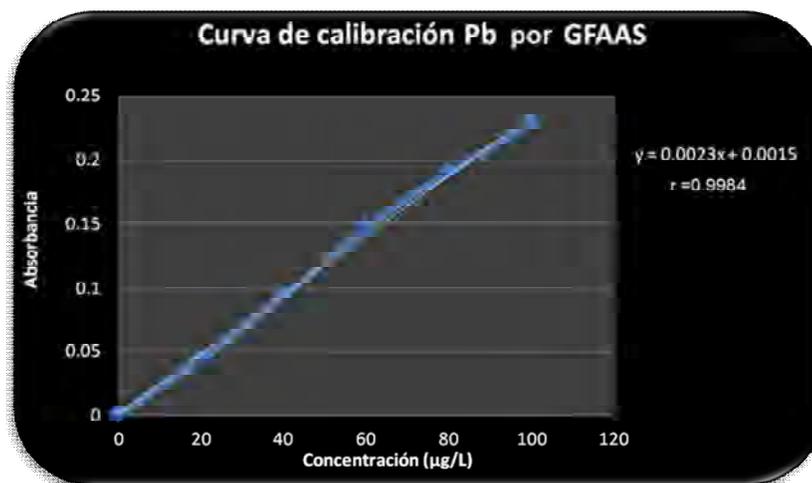
7. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

La determinación de Pb, Ba y Sb presentes en los residuos de disparo de armas de fuego depende en gran medida de la eficacia del método utilizado para extraer dichos elementos de la muestra, al mismo tiempo es dependiente de la pureza de los reactivos involucrados, la limpieza de los recipientes, de todo equipo utilizado para la preparación de las mismas así como de las técnicas y métodos analíticos empleados para el análisis de éstas.

Considerando lo anterior se obtuvieron los resultados siguientes para cada una de las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS empleadas para el análisis de GSR.

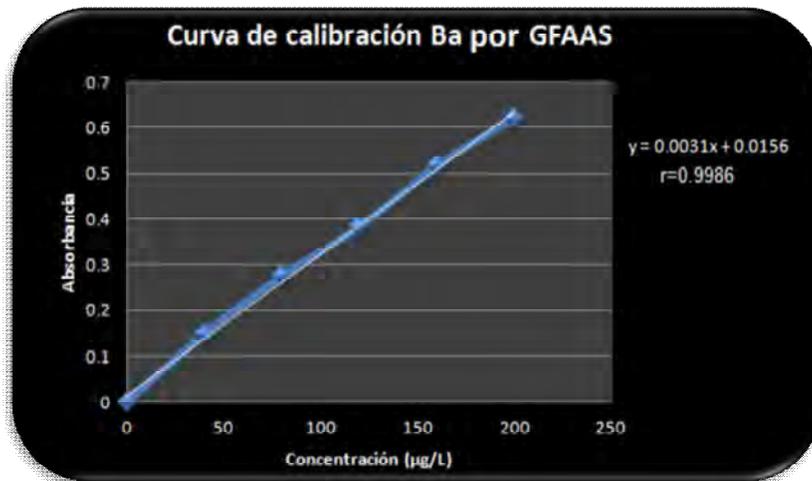
7.1. Curvas de calibración para Pb, Ba y Sb obtenidas por las técnicas de GFAAS e ICP-QMS.

7.1.1. Curvas de calibración de Pb, Ba y Sb obtenidas por la técnica de GFAAS.

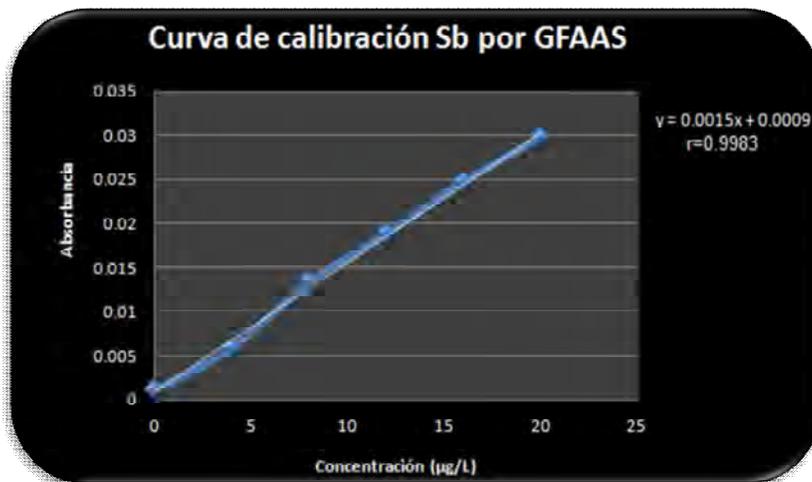


Gráfica 7.1. Curva de calibración de 20-100µg/L Pb obtenida por GFAAS.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.



Gráfica 7.2. Curva de calibración de 40-200µg /L Ba obtenida por GFAAS.



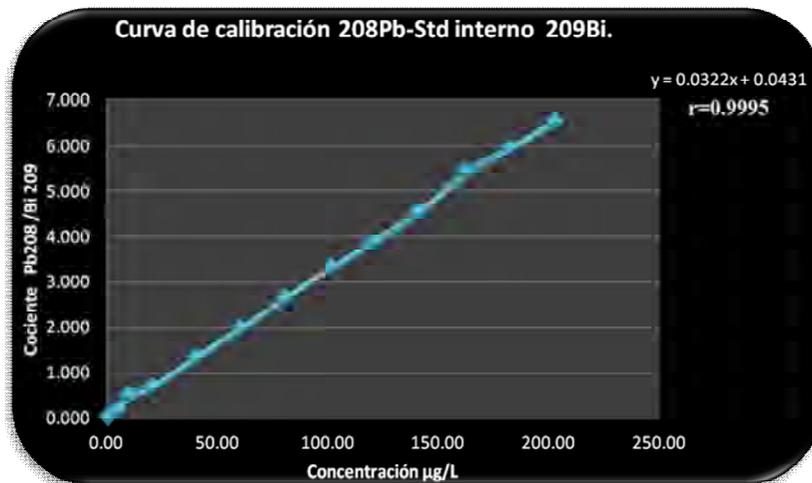
Gráfica 7.3. Curva de calibración de 4-20µg/L Sb obtenida por GFAAS.

Los programas preestablecidos en el equipo para el análisis de Pb y Sb por GFAAS resultaron adecuados para la lectura de dichos metales, las curvas de calibración obtenidas con dichos programas arrojan un coeficiente de correlación lineal mayor a 0.99 por lo tanto no hubo necesidad de modificar tales programas.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Como se mencionó anteriormente se desarrolló un programa de temperaturas adecuado para la lectura de Ba, se eliminó el efecto de memoria y se logró obtener una curva que se ajusta a un modelo lineal con un coeficiente de correlación mayor de 0.99. El problema de leer este metal por GFAAS es que representa un consumo excesivo de tubos de grafito, debido a las temperaturas elevadas que se manejan provocando así la disminución de la vida útil del mismo.

7.1.2. Curvas de calibración obtenidas por la técnica ICP-QMS.

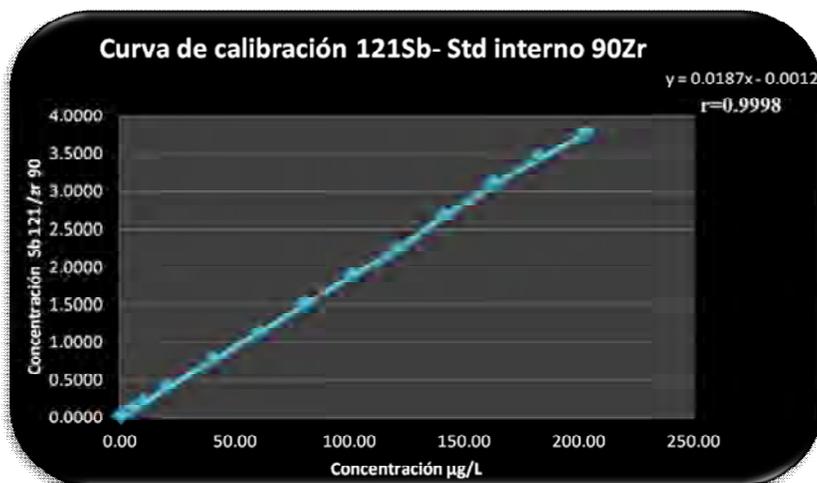


Gráfica 7.4 Curva de calibración de 1-200 µg/L ²⁰⁸Pb, estándar interno ²⁰⁹Bi.



Gráfica 7.5 Curva de calibración de 1-200 µg/L ¹³⁷Ba, estándar interno ¹⁸⁷Re.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.



Gráfica 7.5 Curva de calibración de 1-200 µg/L ¹²¹Sb , estándar interno ⁹⁰Zr

Las curvas de calibración obtenidas con la técnica analítica ICP-QMS tienen mejor coeficiente de correlación en comparación con los obtenidos con GFAAS, este valor es igual a 0.999 con lo cual se observa que para esta técnica es posible tener un intervalo amplio de concentración y mantener la linealidad.

Tabla 7.1. Comparación de los resultados obtenidos por GFAAS e ICP-QMS del intervalo de trabajo y el coeficiente de correlación para Pb, Ba y Sb respectivamente.

Analito	GFAAS		ICP-QMS	
	Intervalo de trabajo (µg/L)	Coefficiente de correlación (r)	Intervalo de trabajo (µg/L)	Coefficiente de correlación (r)
Pb	20-100	0.9984	1-200	0.9995
Ba	40-200	0.9986	1-200	0.9996
Sb	4-20	0.9983	1-200	0.9998

Comparando los resultados obtenidos, se observa que el intervalo de trabajo es mayor en ICP-QMS y los coeficientes de correlación son mejores para esta técnica analítica.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

7.2. Evaluación de parámetros de validación para las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

La evaluación de algunos parámetros de validación, permitió confirmar sí ambas técnicas analíticas en cuestión; tienen la capacidad de desempeño consistentes con lo que la aplicación requiere y si resultan fiables para producir el resultado previsto dentro de los intervalos o parámetros definidos.

7.2.1. Linealidad.

7.2.1.1. Evaluación de la linealidad del método para el análisis de Pb, Ba y Sb por GFAAS

Tabla 7.2. Linealidad del método para Pb obtenida por GFAAS.

Concentración ($\mu\text{g/L}$)	Área bajo la curva			Media
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	
20	0.0468	0.0413	0.0524	0.0468
40	0.0917	0.0964	0.1020	0.0967
60	0.1362	0.1500	0.1471	0.1444
80	0.1780	0.1972	0.1838	0.1863
100	0.2074	0.2337	0.2227	0.2213
			Intercepto	0.0075
			Pendiente	0.0022
			Coef. correlación (r)	0.9976
			%RSD promedio	4.4

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Tabla 7.3 Linealidad del método para Ba obtenida por GFAAS.

Concentración (µg/L)	Área bajo la curva			Media
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	
40	0.1443	0.1526	0.1478	0.1482
80	0.2690	0.2687	0.2886	0.2754
120	0.3794	0.3676	0.4026	0.38032
160	0.5002	0.5056	0.5474	0.5177
200	0.6001	0.6313	0.6313	0.6209
Intercepto				0.0328
Pendiente				0.0030
Coef. Correlación (r)				0.9992
%RSD promedio				3.9

Tabla 7.4. Linealidad del método para Sb obtenida por GFAAS.

Concentración (µg/L)	Área bajo la curva			Media
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	
4	0.0060	0.0055	0.0061	0.0059
8	0.0135	0.0105	0.0132	0.0124
12	0.0186	0.0155	0.0191	0.0177
16	0.0245	0.0203	0.0250	0.0233
20	0.0284	0.0249	0.0310	0.0281
Intercepto				0.0009
Pendiente				0.0014
Coef. Correlación (r)				0.9986
%RSD promedio				3.3

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

7.2.1.2. Evaluación de la linealidad del método para el análisis de Pb, Ba y Sb por ICP-QMS.

Tabla 7.5. Linealidad del método en el análisis de Pb por ICP-QMS.

Concentración µg/L	Relación $^{208}\text{Pb}/^{209}\text{Bi}$			Media
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	
1.00	0.037	0.039	0.030	0.036
5.40	0.204	0.192	0.191	0.195
10.56	0.494	0.505	0.498	0.499
20.62	0.656	0.679	0.660	0.665
40.55	1.333	1.335	1.892	1.520
60.89	1.946	1.978	1.981	1.969
80.94	2.668	2.651	2.628	2.649
101.71	3.334	3.318	3.354	3.335
120.88	3.920	3.872	3.888	3.894
141.16	4.600	4.522	4.624	4.582
162.79	5.299	5.426	5.327	5.351
182.45	6.048	5.952	6.000	6.000
203.14	6.641	6.504	6.641	6.595
Intercepto				0.058
Pendiente				0.032
Coef. Correlación (r)				0.9995
%RSD_{promedio}				3.8

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Tabla 7.6. Linealidad del método en el análisis de Ba por ICP-QMS.

Concentración (µg/L)	Relación ¹³⁷ Ba / ¹⁸⁷ Re.			Media
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	
1.00	0.018	0.018	0.018	0.018
5.40	0.094	0.096	0.098	0.096
10.56	0.190	0.185	0.192	0.189
20.62	0.365	0.370	0.315	0.350
40.55	0.694	0.691	0.690	0.692
60.89	1.045	1.046	1.042	1.044
80.94	1.357	1.384	1.396	1.379
101.71	1.720	1.720	1.722	1.721
120.88	1.925	2.017	1.925	1.956
141.16	2.300	2.467	2.399	2.388
162.79	2.647	2.824	2.715	2.729
182.45	3.030	3.067	3.002	3.033
203.14	3.428	3.451	3.497	3.459
Intercepto				0.006
Pendiente				0.017
Coef. Correlación (r)				0.9996
%RSD promedio				2.0

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Tabla 7.7. Linealidad del método en el análisis de Sb por ICPM-QMS.

Concentración (µg/L)	Relación $^{121}\text{Sb} / ^{90}\text{Zr}$.			Media
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	
1.00	0.0273	0.0259	0.0268	0.027
5.40	0.1054	0.0995	0.0964	0.100
10.56	0.2099	0.1938	0.2118	0.205
20.62	0.4296	0.3950	0.3996	0.408
40.55	0.8658	0.7610	0.8402	0.822
60.89	1.2754	1.1291	1.2113	1.205
80.94	1.6884	1.5073	1.5525	1.583
101.71	2.1400	1.8951	2.1232	2.053
120.88	2.4019	2.6280	2.4274	2.486
141.16	2.8604	2.7692	2.8129	2.814
162.79	3.2640	3.0919	3.5541	3.303
182.45	3.8399	3.4413	3.9412	3.741
203.14	4.2732	3.7692	4.6998	4.247
Intercepto				-0.026
Pendiente				0.021
Coef. Correlación (r)				0.9995
%RSD promedio				2.3

La regresión de la curva de calibración obtenida para cada uno de los analitos de interés tanto en GFAAS como en el ICP-QMS muestra que los resultados experimentales ajustan a un modelo lineal y describe la relación estadísticamente significativa que existe entre absorbancia y concentración en el intervalo propuesto para cada metal estudiado, en el caso del ICP-QMS los estándares internos elegidos para cada uno de los elementos analizados fueron adecuados y

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

ayudaron a compensar la deriva de la señal obteniendo coeficientes de correlación cercanos a la unidad. Los coeficientes de correlación resultantes en todas las curvas de calibrado son mayores o iguales a 0,99 valor observado en ambas técnicas analíticas, cumpliendo así con el criterio de aceptación especificado en el documento de Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo

7.2.2. Límite de detección y límite de cuantificación.

7.2.2.1. Límite de detección y límite de cuantificación obtenido por GFAAS e ICP-QMS.

Tabla 7.8. Valores obtenidos para el límite de detección y cuantificación de Pb, Ba y Sb por GFAAS e ICP-QMS.

Parámetro	GFAAS			ICP-QMS		
	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb
LD (µg/L)	7.3	9.9	1.3	7.0	6.1	0.6
LC (µg/L)	24.0	33.0	4.4	23.2	23.4	1.9

Los límites de detección para ambas técnicas analíticas son parecidos, mientras que los resultados obtenidos para el límite de cuantificación por ICP-QMS varían en comparación con GFAAS; se puede deber a que la curva de calibración para ICP-QMS tiene un intervalo de concentración mayor que las curvas de calibración leídas en el horno de grafito.

7.2.3. Exactitud.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

7.2.3.1. Evaluación de la exactitud del método para el análisis de Pb, Ba y Sb por GFAAS e ICP-QMS.

Tabla 7.9. Exactitud del método en el análisis de Pb, Ba y Sb por GFAAS.

Analito	Valor nominal material de referencia (mg/mL)	Valor experimental material de referencia (mg/mL)	%Error relativo.
Pb	80.3	72.2	-10.3
Ba	80.6	66.1	-18.0
Sb	81.1	69.0	-15.5

Tabla 7.10. Exactitud del método en el análisis para Pb, Ba y Sb por ICP-QMS.

Analito	Valor nominal Material de referencia (mg/mL)	Valor experimental Material de referencia (mg/mL)	%Error relativo.
Pb	80.3	87.6	9.1
Ba	80.6	76.2	-6.0
Sb	81.1	77.0	-5.1

Los resultados obtenidos para la exactitud permiten afirmar que el porcentaje de error es menor utilizando la técnica de ICP-QMS en comparación con GFAAS, en este estudio en particular.

Esto se debe principalmente a que la exactitud es dependiente de la calidad de los estándares, el intervalo de concentración en el que se trabaja, la presencia o ausencia de interferencias así como el grado de contaminación de las muestras que se introducen. En el caso del Horno de grafito las posibles interferencias por la matriz pudieron influir en tener un menor porcentaje de recuperación dando como resultado un error porcentual mayor a 10% aún así, los valores obtenidos están dentro del intervalo de aceptación para el porcentaje de error de $\pm 20\%$.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

7.2.4. Porcentaje de recuperación.

7.2.4.1. Porcentaje de recuperación de Pb, Ba y Sb por GFAAS.

Para este parámetro de validación se prepararon 3 disoluciones con 3 niveles de concentración. Aquí sólo se reporta la concentración de la disolución de la cual se partió (Sintético) para prepararlos.

Tabla 7.11. Porcentaje de recuperación de Pb en muestras adicionadas con el material de referencia (sintético). Muestras analizadas por GFAAS.

Analito	Muestra (Disparo)	Concentración teórica adicionada. (mg/L)	Concentración experimental determinada (mg/L)	% Recuperación
Pb	C-PD-i	80.3	73.0	91.0
	D-DD-i		72.7	90.5
	D-PI-I		69.5	86.5
	D-DI-III		71.5	89.0
	E-PI-i		74.1	92.3
	Promedio		88.5	

Tabla 7.12. Porcentaje de recuperación de Ba en muestras adicionadas con el material de referencia (sintético). Muestras analizadas por GFAAS.

Analito	Muestra (Disparo)	Concentración teórica adicionada. (mg/L)	Concentración experimental Determinada (mg/L)	% Recuperación.
Ba	C-DI-i	80.6	78.1	96.9
	D-DD-I		88.6	109.0
	C-PD-III		77.6	96.3
	E-PD-IV		84.2	104.5
	E-DI-i		74.9	93.0
	Promedio		99.9	

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Tabla 7.13. Porcentaje de recuperación de Sb en muestras adicionadas con el material de referencia (sintético). Muestras analizadas por GFAAS.

Analito	Muestra (Disparo)	Concentración teórica adicionada. (mg/L)	Concentración experimental determinada (mg/L)	% Recuperación.
Sb	A-PI-i	81.1	84.4	104.1
	C-PD-i		86.7	106.9
	A-PD-I		75.2	92.7
	D-DD-I		84.6	104.3
	D-PD-IV		70.3	86.6
			Promedio	98.9

Tabla 7.14. Resumen porcentaje de recuperación promedio de muestras adicionadas con material de referencia (sintético). Muestras analizadas por GFAAS.

Analito	Concentración teórica adicionada (mg/L)	Concentración promedio determinada (mg/L)	% Recuperación
Pb	80.3	88.5	110.2
Ba	80.6	99.9	123.9
Sb	81.1	98.9	121.9

Se tiene un buen porcentaje de recuperación para Pb, Ba y Sb en las muestras adicionadas con el material de referencia (sintético), para GFAAS se tienen porcentajes de recuperación arriba de 100% puede deberse a la inyección pero en general el resultado es aceptable.

7.2.4.2. Porcentaje de recuperación de Pb, Ba y Sb por ICP-QMS.

Tabla 7.15. Porcentaje de recuperación de Pb, Ba y Sb en blancos de muestra adicionados con material de referencia (sintético). Muestras analizadas por ICP-QMS.

No. de blancos analizados	Analito	Concentración teórica adicionada. (mg/L)	Concentración promedio determinada (mg/L)	% Recuperación
10	Pb	80.3	73.7	91.8
	Ba	80.6	74.7	92.7
	Sb	81.1	77.0	94.9

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Ambos métodos analíticos tienen muy buenos porcentajes de recuperación, los valores obtenidos para dicho parámetro son superiores del 90%, por lo tanto se determina que los programas y parámetros optimizados para ambas técnicas analíticas resultan convenientes para el análisis de Pb, Ba y Sb metales característicos de los residuos de disparo con un arma de fuego.

7.2.5. Precisión.

7.2.5.1. Evaluación de la precisión del método respectivo para el análisis de Pb, Ba y Sb por GFAAS e ICP-QMS.

La precisión que se reporta corresponde a los valores de %RSD arrojados por los equipos analíticos utilizados en cada lectura de muestra. Cada muestra se lee por triplicado y el valor correspondiente al porcentaje de desviación estándar relativa obtenido y debe estar dentro de los valores reportados para el control de la precisión (ir a punto 6.2.5.6.6 Precisión.).

Tabla 7.16. Resumen de los valores obtenidos para los parámetros de validación realizados por GFAAS e ICP-QMS.

Parámetro	Criterio de aceptación	Técnica analítica	Resultado			Dictamen
			Pb	Ba	Sb	
Linealidad del método	Valor de r superior a 0.99	GFAAS	0.9952	0.9986	0.9973	Acepta
		ICP-QMS	0.9991	0.9994	0.9992	Acepta
Límite de detección (µg/L)	-----	GFAAS	7.3	9.9	1.3	
		ICP-QMS	7.0	6.1	0.6	
Límite de Cuantificación (µg/L)	-----	GFAAS	24.0	33.0	4.4	
		ICP-QMS	23.2	23.4	1.9	
Exactitud del método	Porcentaje de error ± 20%	GFAAS	-10.3	-18.0	-15.5	Acepta
		ICP-QMS	9.1	-6.0	-5.1	Acepta

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Parámetro	Criterio de aceptación	Técnica analítica	Resultado			Dictamen
			Pb	Ba	Sb	
Porcentaje de recuperación	Porcentaje de error $\pm 20\%$	GFAAS	89.3	100.6	98.9	Acepta
		ICP-QMS	91.8	92.7	94.9	Acepta
Precisión (%RSD promedio)	GFAAS : %RSD $\leq 5\%$	GFAAS	4.4	3.9	3.3	Acepta
	ICP-QMS: %RSD $\leq 10\%$	ICP-QMS	3.8	2.0	2.3	Acepta

☀ Se obtienen límites de detección y cuantificación más bajos para la técnica de ICP-QMS respecto a los obtenidos por GFAAS.

Se reporta el %RSD promedio correspondiente a las curvas de calibración leídas por GFAAS e ICP-QMS, la precisión que se reporta para ambas técnicas analíticas son aceptables para dichos resultados.

Se debe tener en cuenta que, los valores de %RDS deben ser para GFAAS $\leq 5\%$ y para ICP-QMS $\leq 10\%$ para todas las muestras, por lo tanto la precisión se reportará para cada muestra que se haya leído y se concluirá sobre los valores que se observen a lo largo de los resultados obtenidos.

7.3. Extracción.

Para evaluar el procedimiento de extracción se leyeron los extractos de los “blancos de muestra”, las “muestras positivas (fortalecidas con la disolución multielemental de analitos 4 mg/L)” así como las “muestras positivas con material de referencia (Sintético) por GFAAS e ICP-QMS los resultados obtenidos se reúnen en las siguientes tablas.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Tabla 7.17. Comparación del porcentaje de recuperación de Pb, Ba y Sb contenido en la disolución multielemental de analitos y el material de referencia (sintético). Extracción realizada con el procedimiento No. 1 usando HNO₃ al 3% y al 10% analizados por GFAAS.

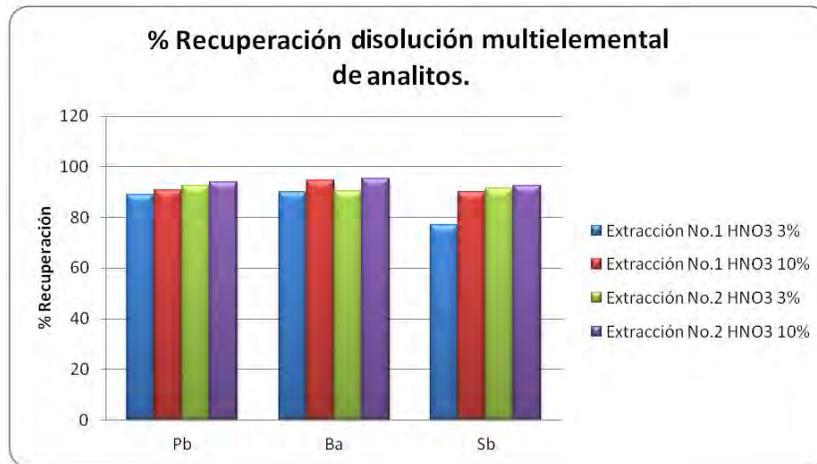
Muestra	Analito	Concentración teórica (µg/mL)	Concentración experimental (µg/mL)		% Recuperación.	
			HNO ₃ 3%	HNO ₃ 10%	HNO ₃ 3%	HNO ₃ 10%
Disolución multielemental de analitos	Pb	1000	888.7	907.9	88.9	90.8
	Ba		901.1	948.3	90.1	94.8
	Sb		770.3	902.2	77.0	90.2
Material de referencia	Pb	80.3	58.7	71.2	73.1	88.6
	Ba	80.6	67.1	70.8	83.2	87.9
	Sb	81.1	57.9	72.5	71.4	89.4

Tabla 7.18. Comparación del porcentaje de recuperación de Pb, Ba y Sb contenido en la disolución multielemental de analitos y el material de referencia (sintético). Extracción realizada con el procedimiento No.2 usando HNO₃ al 3% y al 10% analizado por GFAAS.

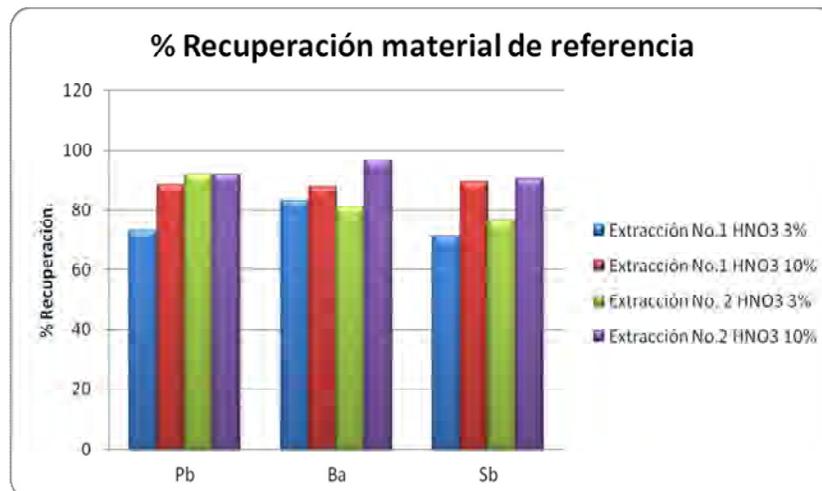
Muestra	Analito	Concentración teórica (µg/mL)	Concentración experimental (µg/mL)		% Recuperación.	
			HNO ₃ 3%	HNO ₃ 10%	HNO ₃ 3%	HNO ₃ 10%
Disolución multielemental de analitos	Pb	1000	926.7	939.9	92.7	94.0
	Ba		905.5	954.7	90.6	95.5
	Sb		915.5	924.7	91.6	92.5
Material de referencia	Pb	80.3	73.7	73.9	91.8	92.0
	Ba	80.6	65.2	78.0	80.9	96.8
	Sb	81.1	61.4	74.2	76.5	90.4

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Al graficar los resultados anteriores obtenidos de las muestras denominadas “muestras positivas (fortalecidas con la disolución multielemental de analitos 4 mg/L)” así como las “muestras positivas con material de referencia (Sintético)” se observa lo siguiente:



Gráfica 7.7. Porcentaje de Recuperación de Pb, Ba y Sb contenidos en la disolución multielemental de analitos. Resultados obtenidos por GFAAS.



Gráfica 7.8. Porcentaje de Recuperación de Pb, Ba y Sb contenidos en el material de referencia (sintético). Resultados obtenidos por GFAAS.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

En las extracciones realizadas con HNO₃ al 10% se observa un mejor porcentaje de recuperación, con respecto a las efectuadas con HNO₃ al 3%, con las 2 técnicas. Comparando los procedimientos de extracción se reporta un buen porcentaje de recuperación en ambos casos.

En el procedimiento de extracción No.1 la agitación a alta velocidad con vórtex provoca un aumento en el área de contacto entre el material donde está contenida la muestra y el disolvente. En tanto, para el procedimiento de extracción No. 2 además de la agitación con vórtex, al llevar las muestras a baño maría por dos horas a una temperatura de 80°C, se aumenta el tiempo de contacto entre la superficie donde están contenidos los GSR y el disolvente, aunado a la generación de pequeñas burbujas que producen un golpeteo constante del ácido nítrico sobre la tela y sumado a las vibraciones generadas por el ultrasonido se tiene como resultado final una mejor extracción con dicho procedimiento. El porcentaje de recuperación de los analitos de interés se determinó de igual manera por ICP-QMS. Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 7.19.

Tabla 7.19. Comparación del porcentaje de recuperación de Pb, Ba y Sb contenido en la disolución multielemental de analitos y el material de referencia (sintético). Extracción realizada con el procedimiento No. 1 usando HNO₃ al 3% y al 10% al analizados por ICP-QMS.

Muestra	Analito (Isotopo)	Concentración teórica µg/mL	Concentración experimental µg/mL		% Recuperación.	
			HNO ₃ 3%	HNO ₃ 10%	HNO ₃ 3%	HNO ₃ 10%
Solución multielemental de analitos	²⁰⁸ Pb	1000	976.7	1011.3	97.7	101.1
	¹³⁷ Ba		983.9	985.7	97.4	97.6
	¹²¹ Sb		982.3	939.4	97.3	93.0
Material de referencia	²⁰⁸ Pb		841.2	784.2	84.1	78.4
	¹³⁷ Ba		777.6	755.8	77.8	75.6
	¹²¹ Sb		582.8	781.3	58.3	78.1

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Con los resultados obtenidos finalmente en ambas técnicas analíticas, se confirma que la extracción No. 2 utilizando HNO₃ al 10% es la más eficaz para la recuperación de Pb, Ba y Sb.

7.4. Resultados de las muestras de residuos de disparo de un arma de fuego.

Se cuantificó Pb, Ba y Sb presentes en los extractos de las muestras por ambas técnicas analíticas (GFAAS e ICP-QMS) en la región dorsal y palmar de ambas manos, los resultados obtenidos previo y después de efectuar 1, 3 y 4 tiros se muestran en las tablas siguientes.

Tabla 7.20. Concentración de Pb, Ba y Sb para la región Dorsal de la mano Izquierda previo a realizar un tiro con arma de fuego (0 disparos) cuantificada por GFAAS e ICP-QMS.

Código de Muestra.	GFAAS			% RSD			ICP-QMS			% RSD		
	Concentración (µg/L)			(Correspondiente a GFAAS)			Concentración (µg/L)			(Correspondiente a ICP-QMS)		
	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb
A-DI-i	27.2	74.4	ND*	1.0	5.0	1.8	31.1	63.5	ND*	3.8	4.6	6.2
B-DI-i	16.6	71.5	ND*	1.8	1.9	4.9	15.6	79.6	ND*	2.7	6.0	3.9
C-DI-i	16.5	84.5	ND*	1.4	1.4	3.2	14.7	122.6	ND*	6.7	8.4	6.6
D-DI-i	39.7	104.4	ND*	0.6	3.4	1.1	39.5	64.2	ND*	3.3	5.0	5.0
E-DI-i	135.5	172.6	ND*	0.2	5.0	0.9	144.6	159.4	2.2	4.1	4.5	4.4

ND*. No detectable. Límite de detección para Sb por GFAAS = 1.3µg/L.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Tabla 7.21 Concentración de Pb, Ba y Sb cuantificada en la región Dorsal de la mano Derecha previo a realizar un tiro con arma de fuego (0 disparos) cuantificada por GFAAS e ICP-QMS.

Código de Muestra.	GFAAS			% RSD (Correspondiente a GFAAS)			ICP-QMS			% RSD (Correspondiente a ICP-QMS)		
	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb
	Pb	Ba	Sb				Pb	Ba	Sb			
A-DD-i	37.5	97.2	ND*	0.9	3.8	0.7	27.3	73.0	ND*	6.3	7.9	8.2
B-DD-i	22.9	88.3	ND*	1.6	1.7	1.2	19.4	58.5	ND*	3.6	6.5	7.3
C-DD-i	55.8	117.5	ND*	0.5	4.1	1.0	58.4	67.4	ND*	3.2	3.5	9.4
D-DD-i	34.8	98.6	ND*	0.5	5.0	0.2	35.2	64.2	ND*	4.8	5.6	5.8
E-DD-i	17.5	49.2	ND*	0.9	4.6	1.1	18.7	73.5	ND*	7.9	4.8	7.9

ND*. No detectable. Límite de detección para Sb por GFAAS = 1.3µg/L.

Se detectó la presencia de plomo y bario en la región dorsal de ambas manos en los 5 tiradores, posiblemente relacionada a la exposición ambiental, por lo cual se pueden encontrar estos metales con gran facilidad. El antimonio no se detectó con la técnica de GFAAS y para el caso de la determinación con ICP-QMS sólo se logró observar la presencia de este metal en el tirador E-DI-i.

Tabla 7.22. Concentración de Pb, Ba y Sb cuantificada en la región Palmar de la mano Izquierda previo a realizar un tiro con arma de fuego (0 disparos) cuantificada por GFAAS e ICP-QMS.

Código de Muestra.	GFAAS			% RSD (Correspondiente a GFAAS)			ICP-QMS			% RSD (Correspondiente a ICP-QMS)		
	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb
	Pb	Ba	Sb				Pb	Ba	Sb			
A-PI-i	159.2	140.2	ND*	1.0	3.2	4.3	138.2	136.6	ND*	6.4	6.7	4.3
B-PI-i	39.8	79.2	ND*	1.0	2.0	2.5	39.0	57.3	ND*	8.2	6.9	8.0
C-PI-i	18.9	124.3	ND*	0.4	3.7	1.9	16.2	89.6	ND*	5.2	4.6	8.8
D-PI-i	41.2	231.4	ND*	3.3	2.6	2.0	39.5	145.9	2.5	13.1	11.1	11.4
E-PI-i	55.7	121.9	ND*	1.3	4.0	3.2	51.8	116.9	1.6	2.8	4.2	5.2

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Tabla 7.23. Concentración de Pb, Ba y Sb cuantificada en la región Palmar de la mano Derecha previo a realizar un tiro con arma de fuego (0 disparos) cuantificada por GFAAS e ICP-QMS.

Código de Muestra.	GFAAS			% RSD			ICP-QMS			% RSD		
	Concentración (µg/L)			(Correspondiente a GFAAS).			Concentración (µg/L)			(Correspondiente a ICP-QMS)		
	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb
A-PD-i	47.1	98.2	ND*	1.4	0.6	2.2	44.9	65.6	ND*	6.9	9.0	5.9
B-PD-i	26.1	104.5	ND*	1.7	0.7	0.5	23.9	70.0	ND*	8.8	6.0	5.0
C-PD-i	24.6	77.2	ND*	1.0	4.6	1.6	72.6	77.9	ND*	8.1	5.2	8.2
D-PD-i	341.4	117.1	ND*	1.5	1.2	4.3	340.4	61.6	1.9	8.3	3.5	8.4
E-PD-i	41.3	40.8	ND*	0.9	4.7	3.1	41.7	104.8	2.0	3.2	7.7	4.3

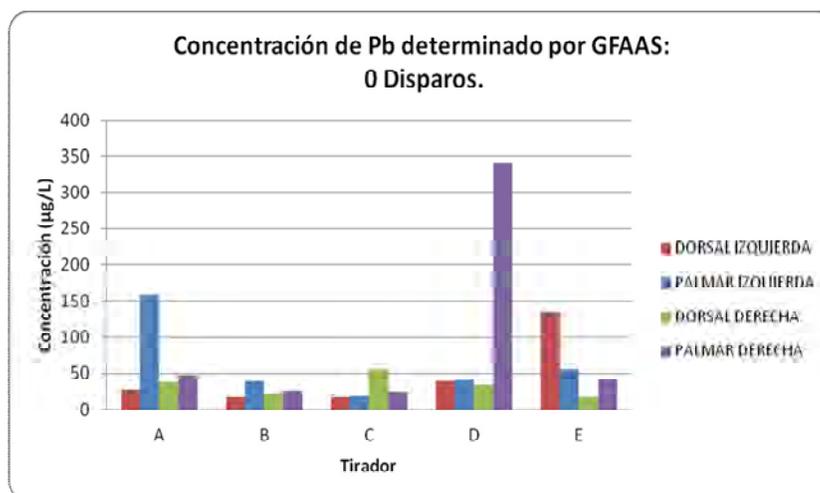
ND*. No detectable. Límite de detección para Sb por GFAAS = 1.3µg/L.

Las concentraciones de plomo y bario en la región palmar de las manos muestreadas de los 5 tiradores, se observan en mayor magnitud que las cuantificadas en el dorso, aunque no se haya hecho ningún disparo (0 disparos) y como ya se había mencionado, esto se puede deber a que esta región es la que se encuentra expuesta a la manipulación de objetos que pueden contener dichos metales.

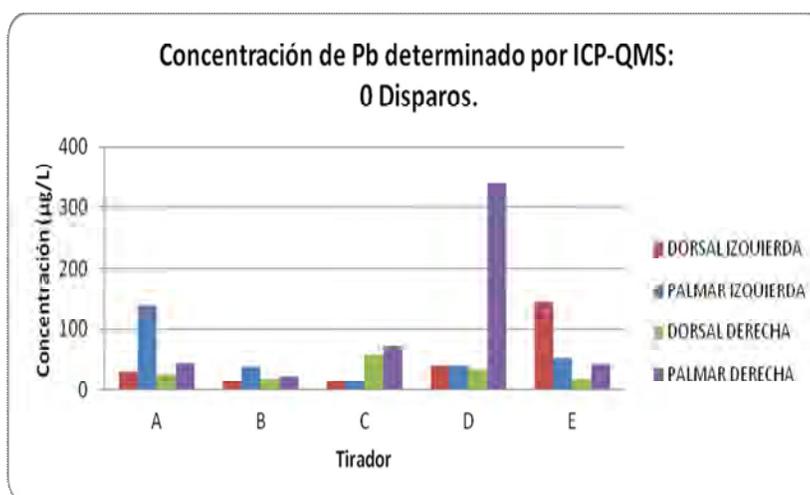
También se observa que las concentraciones de Pb, Ba y Sb varían de una persona a otra debido a la exposición que cada uno tenga a dichos metales, es decir, las actividades cotidianas que realiza pueden involucrar la manipulación de objetos que tengan una concentración más elevada de estos metales con respecto a otras personas cuya rutina diaria no implica un contacto directo con los mismos.

Los resultados anteriores en la región dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha antes de realizar algún disparo (0 disparos) con el arma de fuego se observan a detalle en los gráficos siguientes, donde se muestra la distribución de los metales de interés en ambas manos.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.



Gráfica 7.9. Concentración de Pb en µg/L determinada por GFAAS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha previo a realizar los disparos con la pistola semiautomática calibre 0.380.

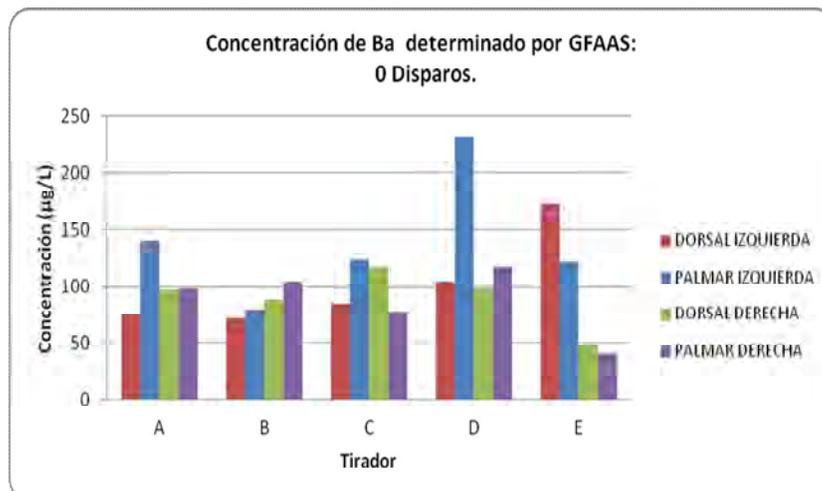


Gráfica 7.10. Concentración de Pb en µg/L determinada por ICP-QMS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha previo a realizar los disparos con la pistola semiautomática calibre 0.380.

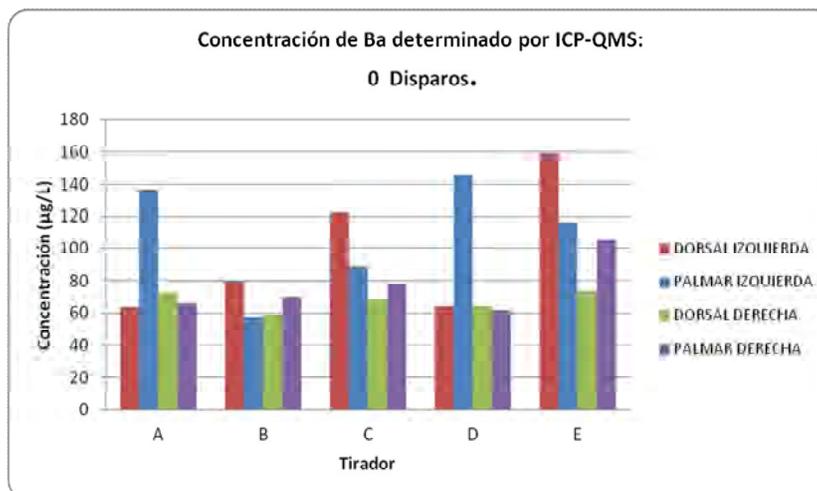
Los resultados obtenidos muestran que las concentraciones de Pb de ambas técnicas analíticas son parecidas. Se observó mayor concentración de Pb para el sujeto identificado con la letra D en la región palmar derecha debido a una

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

fuentes de contaminación externa (el tirador reporta haber realizado actividades relacionadas con la mecánica).



Gráfica 7.11. Concentración de Ba en µg/L determinada por GFAAS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha previo a realizar los disparos con la pistola semiautomática calibre 0.380.



Gráfica 7.12. Concentración de Ba en µg/L determinada por ICP-QMS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha previo a realizar los disparos con la pistola semiautomática calibre 0.380.

Analizando los gráficos anteriores se observa que para los tiradores D y E los valores de Pb y Ba son mayores respecto a los tiradores A, B y C.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Lo anterior se debe a que ambos sujetos reportan haber tenido contacto directo con gasolina y haber realizado trabajos de mecánica un día previo a la toma de muestra, considerando que la gasolina está libre de plomo es posible pensar que la exposición a dicho metal está relacionada con la manipulación de piezas mecánicas cercanas a la batería del carro, la cual se fabrica con placas de óxido de plomo; mientras que, la exposición al bario se pudo haber dado probablemente al tocar las piezas automotrices cuyo material de fabricación es una aleación de níquel- bario .

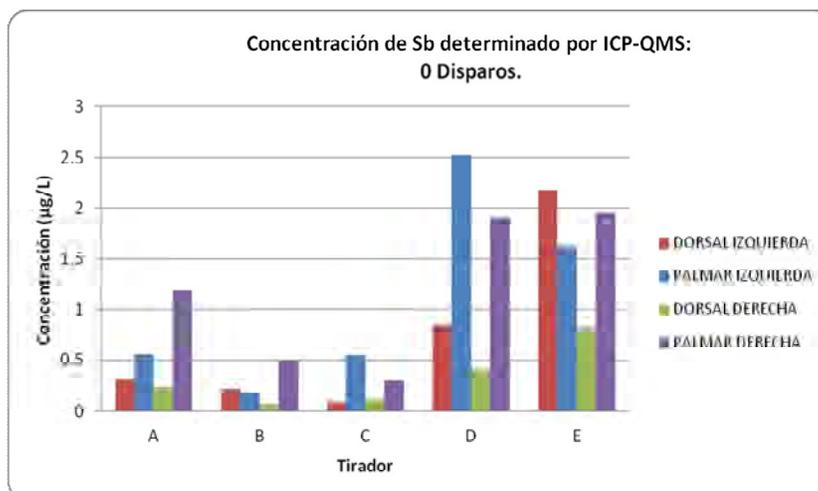
Los resultados obtenidos demuestran que, aún cuando una persona no haya hecho detonar un arma de fuego, puede dar positivo para estos elementos, la cantidad de Pb en las manos es significativa y variable de individuo a individuo, el plomo en el ambiente se presenta de fuentes naturales y antropogénicas por lo cual la exposición de una persona a dicho metal es alta en consecuencia no es raro encontrar valores altos aún cuando no se haya hecho disparo alguno.

Para Sb la concentración de dicho metal en las muestras tomadas antes de realizar algún disparo (0 disparos) está por debajo del límite de detección para GFAAS, por lo cual fue imposible cuantificarlo; mientras que con la técnica analítica ICP-QMS el límite de detección es 3 veces más pequeño (0.6 µg/L) lo que permitió cuantificarlo.

En algunos tiradores se encontró dicho analito en concentraciones mayores en las palmas de ambas manos, que después de los disparos, seguramente por las actividades que haya tenido previo el ensayo.

La gráfica para observar la distribución de Sb en las manos es la siguiente:

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.



Gráfica 7.13. Concentración de Sb en µg/L determinada por ICP-QMS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha previo a realizar los disparos con la pistola semiautomática calibre 0.380

Los resultados obtenidos para las concentraciones de Pb, Ba y Sb cuando se realizó 1 disparo se encuentran en las siguientes tablas.

Tabla 7.24. Concentración de Pb, Ba y Sb cuantificada en la región Dorsal de la mano izquierda efectuado el primer disparo, cuantificada por GFAAS e ICP-QMS.

Código de Muestra.	GFAAS			% RSD			ICP-QMS			% RSD		
	Concentración (µg/L)			(Correspondiente a GFAAS).			Concentración (µg/L)			(Correspondiente a ICP-QMS)		
	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb
A-DI-I	30.6	100.3	ND*	1.2	4.2	2.4	33.1	74.3	ND	5.1	3.4	6.7
B-DI-I	43.2	83.7	ND*	0.5	2.8	1.2	46.7	79.2	ND	1.9	5.3	3.4
C-DI-I	33.0	114.4	ND*	0.5	4.9	1.0	33.3	131.0	3.6	21.6	17.7	17.9
D-DI-I	59.7	58.7	ND*	0.9	3.1	3.9	55.8	69.4	1.7	7.0	7.2	7.4
E-DI-I	29.7	43.6	ND*	1.6	1.8	4.5	27.8	122.8	2.0	7.3	14.0	12.8

ND*. No detectable. Límite de detección para Sb por GFAAS= 1.3µg/L.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Tabla 7.25. Concentración de Pb, Ba y Sb cuantificada en la región Dorsal de la mano Derecha efectuado el primer disparo, cuantificada por GFAAS e ICP-QMS.

Código de Muestra.	GFAAS			% RSD			ICP-QMS			% RSD		
	Concentración (µg/L)			(Correspondiente a GFAAS).			Concentración (µg/L)			(Correspondiente a ICP-QMS)		
	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb
A-DD-I	68.0	70.5	ND*	0.6	3.1	3.5	61.9	80.3	2.3	5.2	2.2	5.8
B-DD-I	53.1	79.6	1.9	0.2	1.2	4.1	40.8	93.7	ND*	4.9	6.9	4.8
C-DD-I	14.1	70.4	ND*	2.7	2.3	1.1	19.1	123.6	3.7	2.8	5.0	4.7
D-DD-I	77.7	159.8	2.9	0.6	3.5	1.3	72.2	167.6	5.0	4.5	4.8	7.8
E-DD-I	74.6	344.2	15.3	1.0	2.1	0.9	74.6	356.2	23.0	6.8	4.7	6.2

ND*. No detectable. Límite de detección para Sb por GFAAS = 1.3µg/L.

Se observa que al realizar el primer disparo, la concentración de plomo y bario no cambia considerablemente con respecto a las concentraciones determinadas en las regiones dorsal y palmar de ambas manos previas a realizar cualquier tiro. Con el primer cartucho detonado, se logra cuantificar el antimonio cuya deposición se observa que es mayoritariamente en el dorso de la mano derecha, región con mayor exposición a los conos de deflagración al realizar el disparo.

Tabla 7.26. Concentración de Pb, Ba y Sb cuantificada en la región Palmar de la mano Izquierda efectuado el primer disparo, cuantificada por GFAAS e ICP-QMS.

Código de Muestra.	GFAAS			% RSD			ICP-QMS			% RSD		
	Concentración (µg/L)			(Correspondiente a GFAAS).			Concentración (µg/L)			(Correspondiente a ICP-QMS)		
	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb
A-PI-I	81.9	100.9	ND*	0.7	3.6	0.8	80.8	63.1	ND*	7.3	7.3	4.6
B-PI-I	72.7	48.9	ND*	0.9	3.7	0.6	64.0	52.5	ND*	2.6	4.5	6.1
C-PI-I	58.7	57.2	ND*	2.5	4.8	0.5	53.0	72.6	ND*	5.3	8.2	7.3
D-PI-I	79.5	61.3	ND*	1.3	1.6	1.3	75.8	61.2	ND*	4.6	6.6	2.7
E-PI-I	38.5	174.6	ND*	1.0	2.9	2.2	30.2	166.8	3.2	6.4	7.9	6.1

ND*. No detectable. Límite de detección para Sb por GFAAS = 1.3µg/L.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Tabla 7.27. Concentración de Pb, Ba y Sb cuantificada en la región Palmar de la mano Derecha efectuado el primer disparo, cuantificada por GFAAS e ICP-QMS.

Código de Muestra.	GFAAS			% RSD			ICP-QMS			% RSD		
	Concentración (µg/L)			(Correspondiente a GFAAS).			Concentración (µg/L)			(Correspondiente a ICP-QMS)		
	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb	Pb	Ba	Sb
A-PD-I	130.5	170.2	2.9	0.1	2.3	1.2	124.3	180.5	5.9	6.7	5.9	8.8
B-PD-I	43.9	51.7	ND*	1.6	1.8	1.6	41.1	61.7	ND*	6.5	4.8	2.6
C-PD-I	30.9	75.4	2.6	0.6	1.5	2.3	56.4	77.1	ND*	7.8	8.2	6.6
D-PD-I	159.0	165.9	9.7	1.5	1.9	4.1	137.5	205.7	15.6	9.2	11.6	9.2
E-PD-I	85.2	88.9	8.9	0.5	4.8	1.8	79.9	207.1	11.7	7.2	6.9	7.7

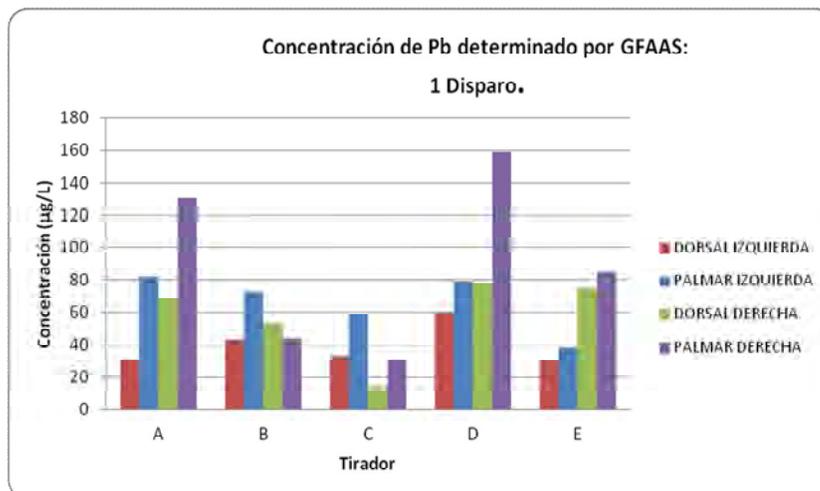
ND*. No detectable. Límite de detección para Sb por GFAAS = 1.3µg/L.

Se observa, que al realizar el primer disparo con el arma de fuego se determina una mayor concentración de los tres analitos en la región palmar, esto se debe principalmente a la posición de las manos al realizar el disparo.

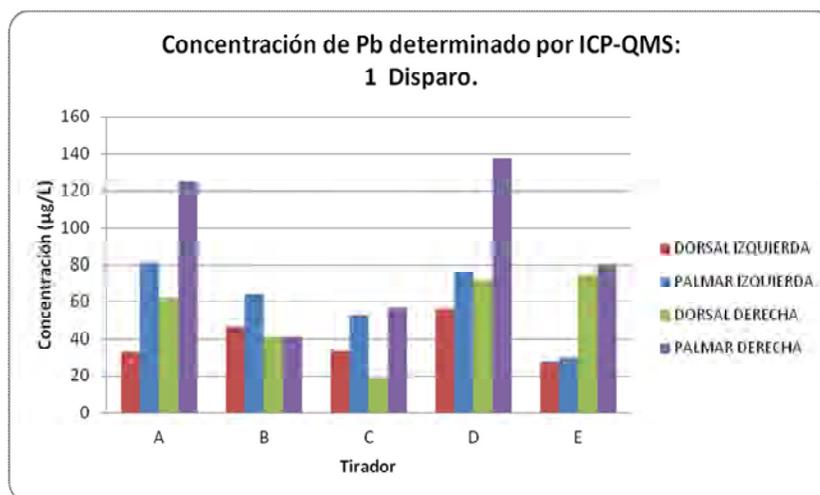
La mano izquierda sujeta por la muñeca a la mano derecha para el soporte de ésta. La mano izquierda sólo exhibe la región palmar mientras que la mano derecha expone en su totalidad ambas regiones.

La distribución de dichos analitos una vez realizado el primer disparo, está reportada a continuación en los siguientes gráficos.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

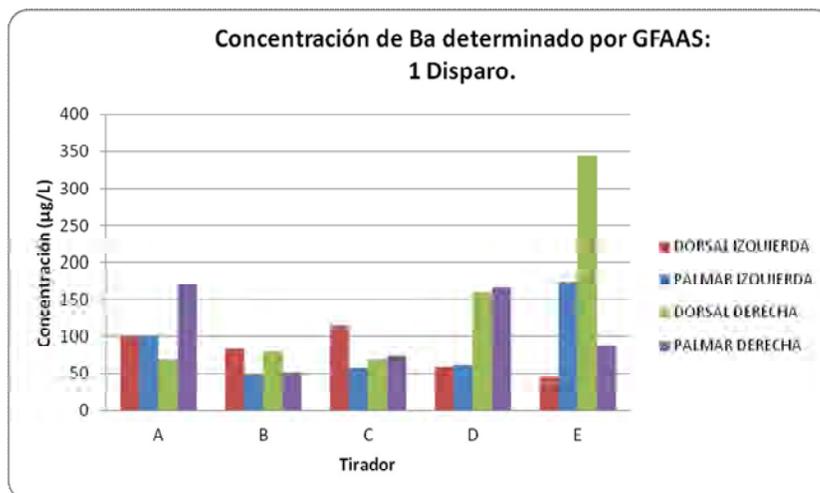


Gráfica 7.14. Concentración de Pb en µg/L determinada por GFAAS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha: 1 disparo efectuado con la pistola semiautomática calibre 0.380.

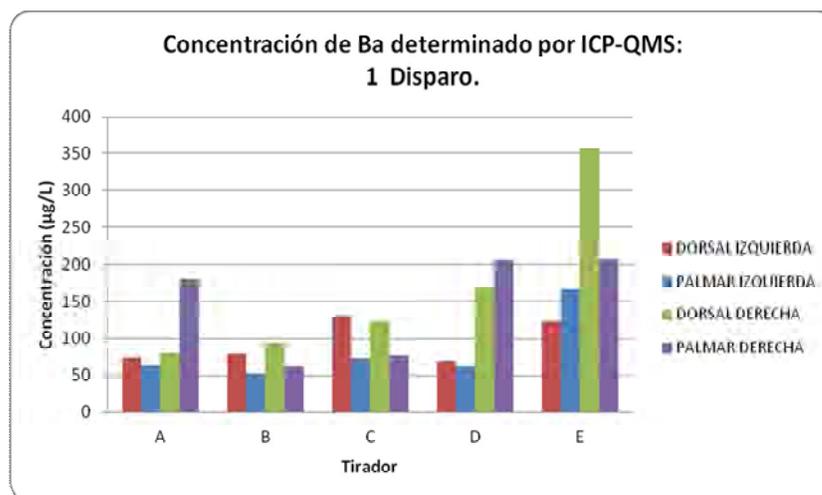


Gráfica 7.15. Concentración de Pb en µg/L determinada por ICP-QMS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha: 1 disparo efectuado con la pistola semiautomática calibre 0.380.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.



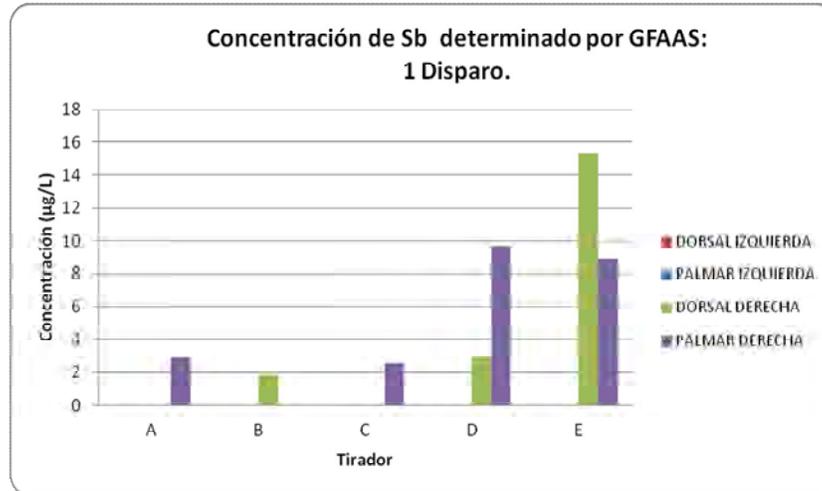
Gráfica 7.16. Concentración de Ba en µg/L determinada por GFAAS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha: 1 disparo efectuado con la pistola semiautomática calibre 0.380.



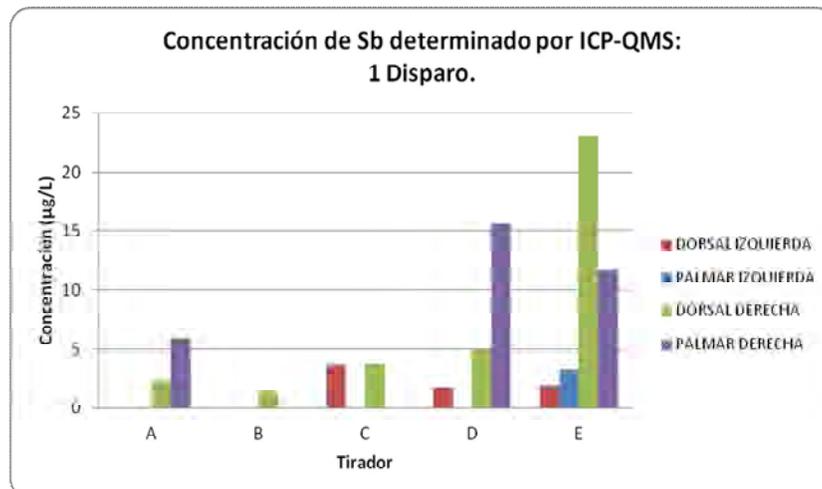
Gráfica 7.17. Concentración de Ba en µg/L determinada por ICP-QMS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha: 1 disparo efectuado con la pistola semiautomática calibre 0.380.

Se observan patrones similares obtenidos para las mismas muestras, leídas por ambas técnicas analíticas.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.



Gráfica 7.18. Concentración de Sb en µg/L determinada por GFAAS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha: 1 disparo efectuado con la pistola semiautomática calibre 0.380.



Gráfica 7.19. Concentración de Sb en µg/L determinada por ICP-QMS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha: 1 disparo efectuado con la pistola semiautomática calibre 0.380.

Al realizar el primer disparo se observa que la deposición de los metales de interés es en la región dorsal y palmar de la mano derecha donde se logró cuantificar mayor concentración de los mismos, esto se debe a la forma en que se empuña

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

el arma para realizar el disparo. Hay una mayor concentración de Pb y Ba en comparación a la concentración cuantificada de Sb. Para la determinación de Sb en las muestras, se lograron obtener resultados de concentraciones bajas, utilizando ICP-QMS, por la mejor sensibilidad que proporciona esta técnica. Los resultados obtenidos al realizar 3 disparos con la pistola semiautomática calibre 0.380 son los siguientes.

Tabla 7.28. Concentración de Pb, Ba y Sb cuantificada en la región Dorsal de la mano Izquierda efectuados 3 disparos, cuantificada por GFAAS e ICP-QMS.

Código de Muestra.	GFAAS			% RSD (Correspondiente a GFAAS).			ICP-QMS			% RSD (Correspondiente a ICP-QMS)		
	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb
	Pb	Ba	Sb				Pb	Ba	Sb			
A-DI-III	32.4	71.4	ND*	3.4	3.0	1.5	24.7	92.0	ND*	6.1	7.9	4.4
B-DI-III	35.4	69.2	ND*	1.7	1.5	3.2	40.9	86.5	ND*	4.7	6.3	7.7
C-DI-III	30.7	94.1	1.9	0.8	3.2	2.2	27.6	81.9	1.7	5.1	5.1	6.2
D-DI-III	68.3	141.9	3.4	0.3	5.1	3.0	68.6	93.5	3.2	7.6	7.4	5.3
E-DI-III	29.4	77.8	ND*	0.3	4.8	2.1	17.6	122.4	1.7	4.7	7.4	4.5

ND*. No detectable Límite de detección para Sb por GFAAS = 1.3µg/L.

Tabla 7.29. Concentración de Pb, Ba y Sb cuantificada en la región Dorsal de la mano Derecha efectuados 3 disparos, cuantificada por GFAAS e ICP-QMS.

Código de Muestra.	GFAAS			% RSD (Correspondiente a GFAAS).			ICP-QMS			% RSD (Correspondiente a ICP-QMS)		
	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb
	Pb	Ba	Sb				Pb	Ba	Sb			
A-DD-III	83.2	193.0	11.6	1.8	2.6	0.6	70.7	214.8	15.7	5.6	8.3	4.3
B-DD-III	66.4	140.8	29.9	1.3	0.8	0.3	68.6	460.1	30.5	7.5	8.7	5.0
C-DD-III	148.0	345.2	20.2	1.7	1.2	0.9	132.6	301.3	32.1	6.1	4.7	6.8
D-DD-III	143.3	746.2	ND*	1.7	3.4	1.1	145.2	712.4	2.7	4.0	4.7	3.7
E-DD-III	149.6	147.6	27.2	3.4	2.8	0.8	140.7	375.5	34.8	7.6	8.2	6.0

ND*. No detectable Límite de detección para Sb por GFAAS = 1.3µg/L.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

La cuantificación de los analitos una vez realizados los tres tiros con el arma de fuego, sigue la misma tendencia de deposición de residuos de disparo comparada con la encontrada al realizar un disparo. Las razones son las mismas, la región dorsal de la mano izquierda así como la región palmar quedan casi en su totalidad fuera de contacto con los GSR. Los resultados obtenidos para las mismas muestras leídas por ambos métodos analíticos son muy parecidos lo que da como resultado inferir que ambos métodos son eficaces para el análisis de dichas muestras.

Tabla 7.30. Concentración de Pb, Ba y Sb cuantificada en la región Palmar de la mano izquierda efectuados 3 disparos, cuantificada por GFAAS e ICP-QMS.

Código de Muestra.	GFAAS			% RSD (Correspondiente a GFAAS).			ICP-QMS			% RSD (Correspondiente a ICP-QMS)		
	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb
	Pb	Ba	Sb				Pb	Ba	Sb			
A-PI-III	82.7	52.5	ND*	1.2	6.2	1.1	80.8	72.1	ND*	7.4	6.2	6.4
B-PI-III	196.8	63.7	ND*	0.2	0.1	1.4	207.2	75.5	ND*	7.5	6.2	6.1
C-PI-III	23.4	82.9	ND*	0.8	2.2	3.2	22.5	70.5	ND*	7.5	7.9	10.6
D-PI-III	90.2	137.1	3.2	0.3	1.0	3.1	84.3	94.3	3.9	5.1	1.9	3.2
E-PI-III	144.3	284.8	8.4	0.1	4.3	4.5	132.6	124.2	10.8	4.5	8.6	4.8

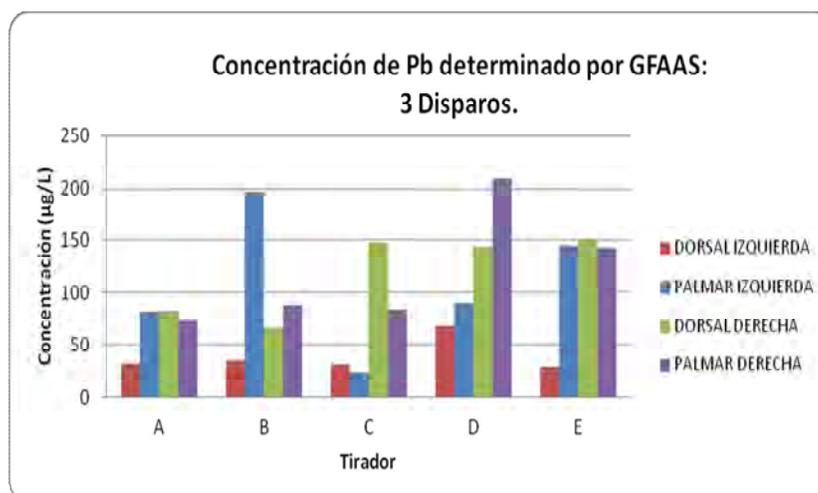
ND*. No detectable Límite de detección para Sb por GFAAS = 1.3µg/L

Tabla 7.31. Concentración de Pb, Ba y Sb cuantificada en la región Palmar de la mano, efectuados 3 disparos, cuantificada por GFAAS e ICP-QMS.

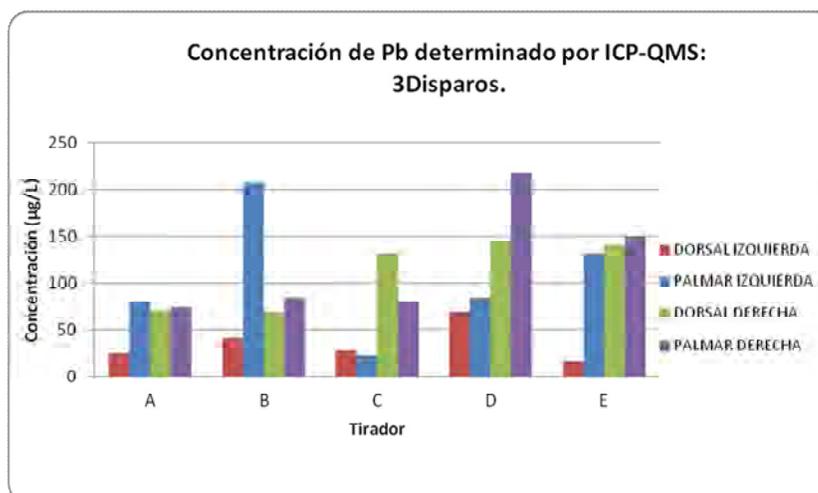
Código de Muestra.	GFAAS			% RSD (Correspondiente a GFAAS).			ICP-QMS			% RSD (Correspondiente a ICP-QMS)		
	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb
	Pb	Ba	Sb				Pb	Ba	Sb			
A-PD-III	73.7	98.1	3.3	0.6	0.9	4.3	73.5	125.3	3.3	3.3	5.7	6.2
B-PD-III	88.8	291.0	7.0	0.3	5.1	3.7	84.8	191.7	10.5	7.3	7.7	5.0
C-PD-III	84.4	345.4	16.8	1.0	2.2	3.5	80.5	275.0	18.7	3.8	4.9	7.7
D-PD-III	209.2	307.4	29.6	1.5	1.8	5.3	217.9	235.7	20.1	8.3	7.5	5.7
E-PD-III	142.6	300.7	18.9	0.4	1.3	3.6	150.0	156.8	19.1	7.0	5.8	1.9

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

La distribución de los metales estudiados una vez efectuados los 3 disparos con el arma de fuego se muestran a continuación.

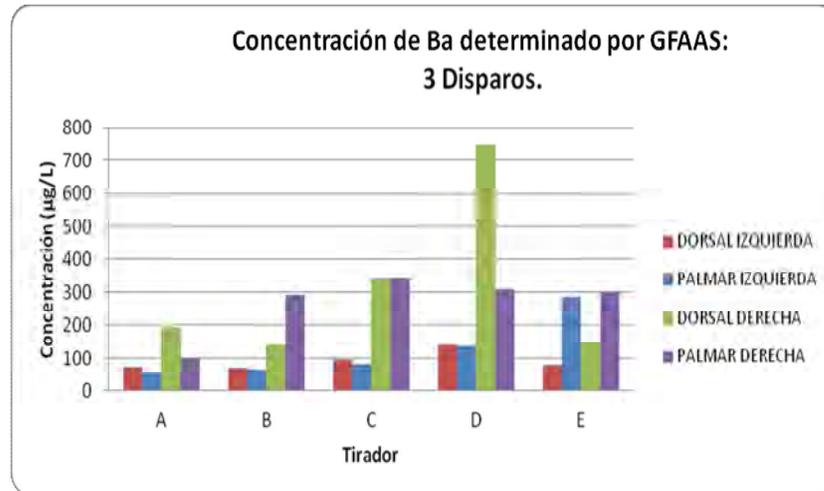


Gráfica 7.20 Concentración de Pb en $\mu\text{g/L}$ determinada por GFAAS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha: 3 disparos efectuados con la pistola semiautomática calibre 0.380.

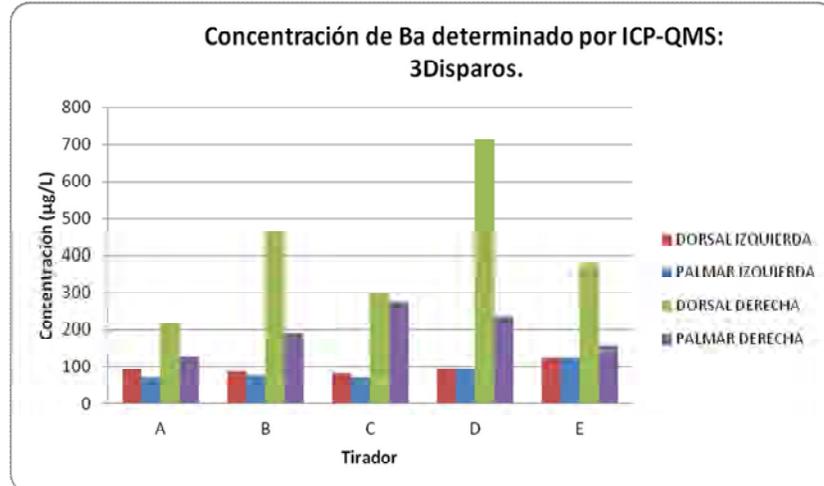


Gráfica 7.21. Concentración de Pb en $\mu\text{g/L}$ determinada por ICP-QMS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha: 3 disparos efectuados con la pistola semiautomática calibre 0.380.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

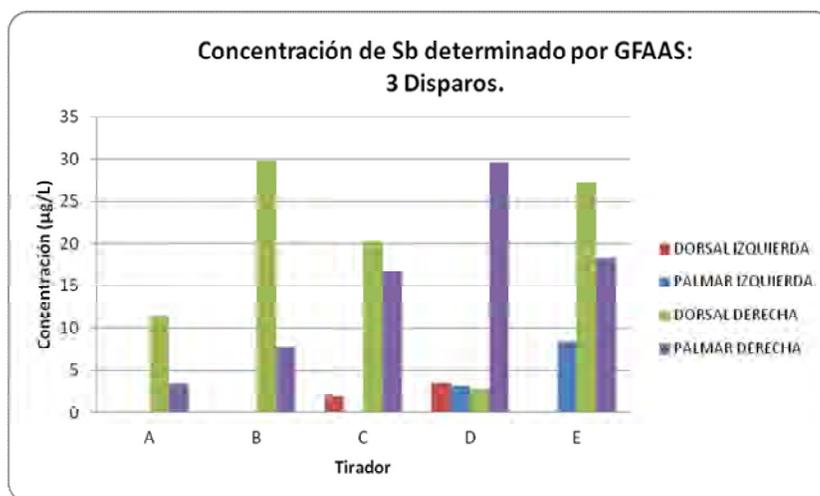


Gráfica 7.22. Concentración de Ba en µg/L determinada por GFAAS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha: 3 disparos efectuados con la pistola semiautomática calibre 0.380.

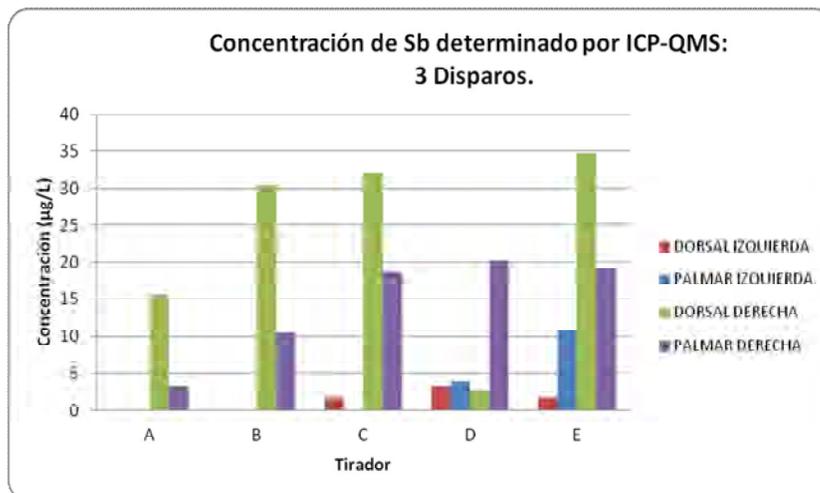


Gráfica 7.23. Concentración de Ba en µg/L determinada por ICP-QMS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha: 3 disparos efectuados con la pistola semiautomática calibre 0.380

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.



Gráfica 7.24. Concentración de Sb en µg/L determinada por GFAAS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha:3 disparos efectuados con la pistola semiautomática calibre 0.380.



Gráfica 7.25. Concentración de Sb en µg/L determinada por ICP-QMS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha:3 disparos efectuados con la pistola semiautomática calibre 0.380.

La concentración de los metales aumenta al realizar una mayor cantidad de tiros. El Pb se determina sin problema utilizando ambas técnicas, la deposición de los

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

GSR sigue siendo preferentemente en el dorso y palma de la mano derecha y los mejores resultados obtenidos para la cuantificación de Sb son por ICP-QMS.

Los resultados obtenidos una vez realizados 4 disparos con el arma de fuego son:

Tabla 7.32. Concentración de Pb, Ba y Sb cuantificada en la región Dorsal de la mano Izquierda efectuados 4 disparos, cuantificada por GFAAS e ICP-QMS.

Código de Muestra.	GFAAS			% RSD (Correspondiente a GFAAS).			ICP-QMS			% RSD (Correspondiente a ICP-QMS)		
	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb
	Pb	Ba	Sb				Pb	Ba	Sb			
A-DI-IV	40.6	107.3	10.6	1.3	2.9	4.3	40.1	102.9	9.7	6.5	4.9	7.2
B-DI-IV	41.5	97.0	2.0	0.9	1.8	3.1	43.7	94.8	2.4	7.7	8.3	6.0
C-DI-IV	21.5	131.1	1.5	1.3	1.7	1.3	29.1	148.6	2.5	7.4	5.5	6.3
D-DI-IV	33.8	356.7	3.4	0.1	2.7	2.7	37.0	121.9	3.9	3.8	5.8	7.3
E-DI-IV	42.5	128.0	3.3	1.0	0.4	3.6	39.5	106.1	4.7	7.2	8.6	4.7

Tabla 7.33. Concentración de Pb, Ba y Sb cuantificada en la región Dorsal de la mano Derecha efectuados 4 disparos, cuantificada por GFAAS e ICP-QMS

Código de Muestra.	GFAAS			% RSD (Correspondiente a GFAAS).			ICP-QMS			% RSD (Correspondiente a ICP-QMS)		
	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb
	Pb	Ba	Sb				Pb	Ba	Sb			
A-DD-IV	381.2	532.8	31.2	3.8	5.3	0.9	385.7	593.0	66.9	4.5	6.8	4.1
B-DD-IV	215.3	316.3	15.3	1.2	1.6	2.4	202.0	372.7	29.2	6.2	6.2	8.6
C-DD-IV	222.2	464.8	22.2	0.3	3.1	5.1	44.8	412.1	40.7	5.9	6.4	7.3
D-DD-IV	318.4	524.4	38.4	0.3	4.3	2.2	316.0	557.8	60.1	7.8	5.6	6.7
E-DD-IV	174.5	240.2	15.2	3.2	0.9	4.3	157.7	280.9	20.7	3.9	5.8	2.3

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Al ejecutar cuatro tiros, la concentración de los analitos determinados aumenta, esto se observa al comparar los resultados obtenidos anteriormente con 1 y 3 disparos realizados, lo cual indica que a mayor número de tiros, la concentración de GSR sobre las manos incrementa.

Tabla 7.34. Concentración de Pb, Ba y Sb cuantificada en la región Palmar de la mano izquierda efectuados 4 disparos, cuantificada por GFAAS e ICP-QMS.

Código de Muestra.	GFAAS			% RSD (Correspondiente a GFAAS).			ICP-QMS			% RSD (Correspondiente a ICP-QMS)		
	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb
	Pb	Ba	Sb				Pb	Ba	Sb			
A-PI-IV	32.0	98.6	2.0	0.3	1.6	2.0	34.9	82.8	ND	3.7	5.3	8.4
B-PI-IV	289.5	135.0	4.5	0.9	0.9	2.1	287.1	147.9	4.4	6.6	8.0	6.2
C-PI-IV	222.2	125.2	2.2	1.5	1.1	1.9	13.5	130.5	3.1	6.6	2.1	9.3
D-PI-IV	83.9	46.9	3.9	2.1	1.3	1.5	83.1	99.3	5.2	7.2	6.6	6.7
E-PI-IV	76.3	211.1	4.5	0.3	1.7	2.7	68.5	267.5	6.2	5.3	4.2	5.0

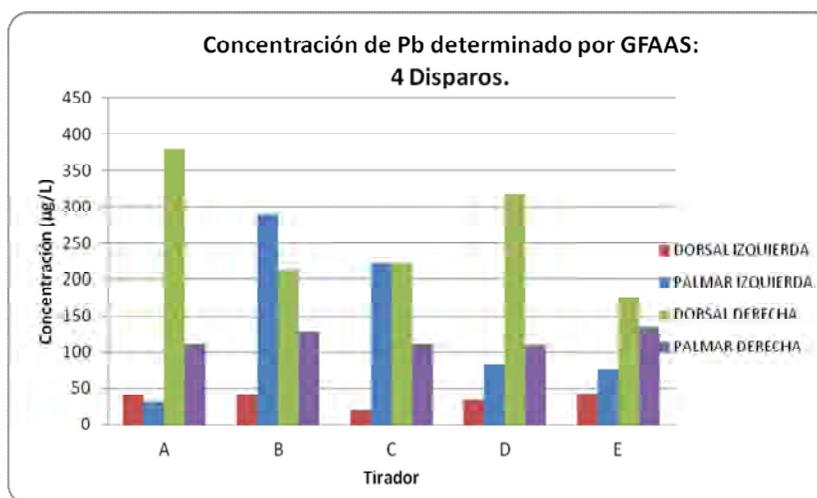
Tabla 7.35. Concentración de Pb, Ba y Sb cuantificada en la región Palmar de la mano Derecha efectuados 4 disparos, cuantificada por GFAAS e ICP-QMS.

Código de Muestra.	GFAAS			% RSD (Correspondiente a GFAAS).			ICP-QMS			% RSD (Correspondiente a ICP-QMS)		
	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb	Concentración (µg/L)			Pb	Ba	Sb
	Pb	Ba	Sb				Pb	Ba	Sb			
A-PD-IV	111.8	327.7	11.8	1.8	1.9	3.4	125.3	359.0	24.7	3.1	5.7	5.0
B-PD-IV	129.3	322.3	9.3	2.9	2.3	4.1	131.7	292.3	21.0	11.9	9.1	6.0
C-PD-IV	111.5	208.5	11.5	2.4	2.2	1.1	158.5	247.1	21.6	7.5	8.1	6.9
D-PD-IV	110.0	213.5	15.7	1.2	1.8	0.9	137.1	208.7	19.9	6.8	7.6	5.7
E-PD-IV	134.6	242.9	15.3	2.1	2.8	2.6	132.3	255.7	19.3	7.9	8.5	5.3

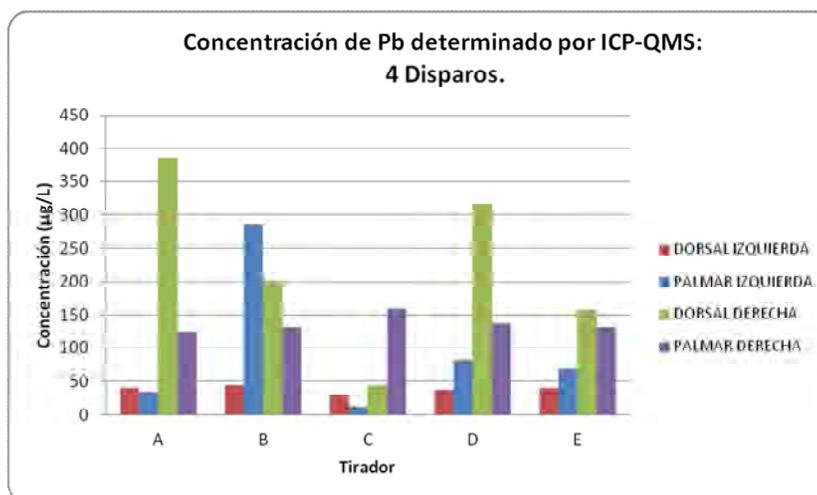
Se observa una mayor concentración de los metales en el dorso derecho en comparación con la palma de la mano derecha. Existe una diferencia entre los

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

valores determinados por GFAAS y los obtenidos por ICP-QMS, puede deberse a interferencias de la misma muestra; aún así ambos métodos resultan ser eficaces en la determinación de Pb, Ba y Sb en este tipo de muestras. Se puede observar la distribución de los metales en las gráficas siguientes:

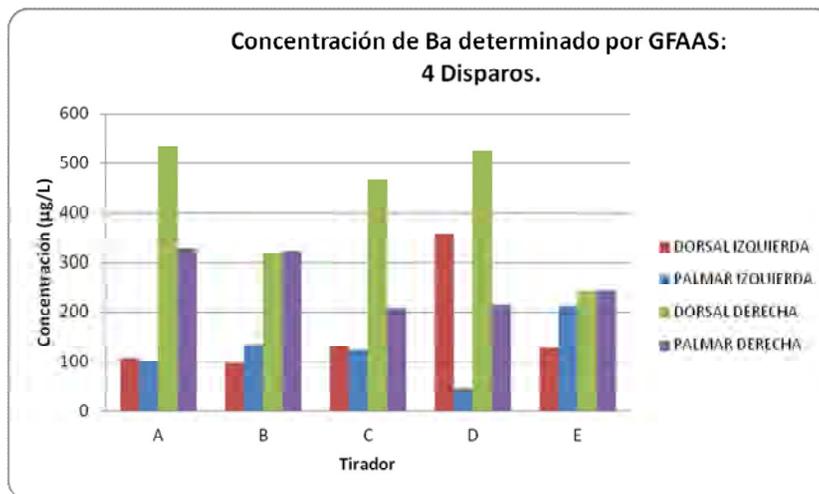


Gráfica 7.26. Concentración de Pb en µg/L determinada por GFAAS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha: 4 disparos efectuados con la pistola semiautomática calibre 0.380.

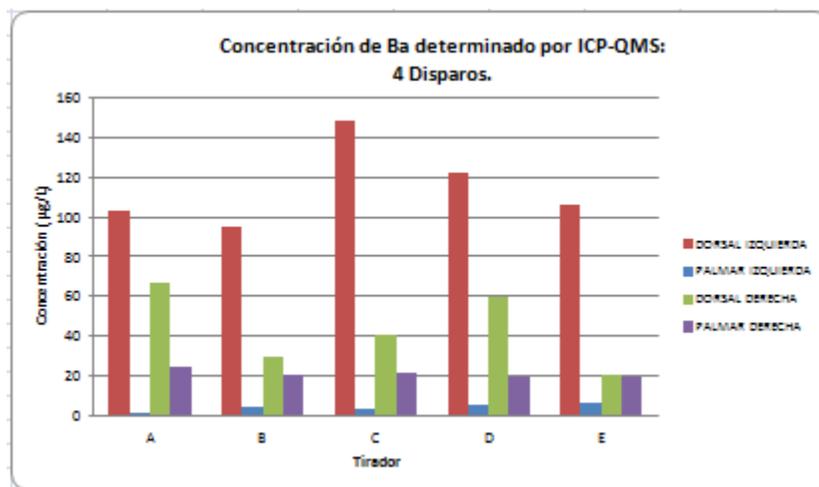


Gráfica 7.27. Concentración de Pb en µg/L determinada por ICP-QMS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha: 4 disparos efectuados con la pistola semiautomática calibre 0.380.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

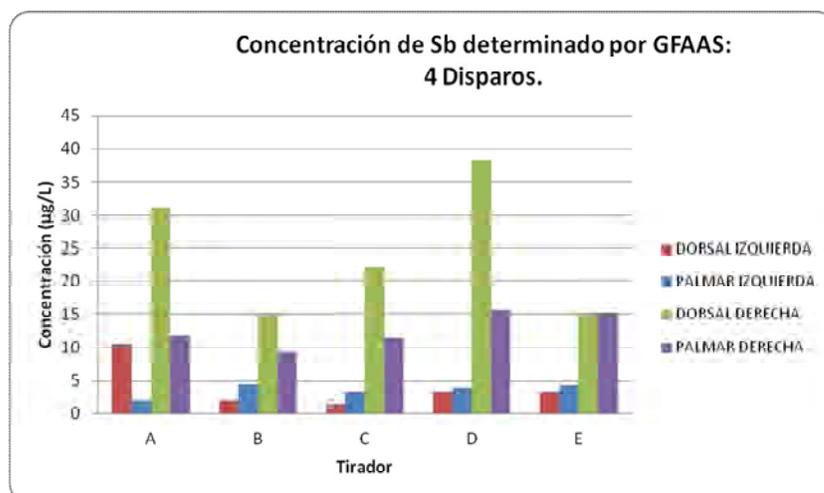


Gráfica 7.28. Concentración de Ba en µg/L determinada por GFAAS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha:4 disparos efectuados con la pistola semiautomática calibre 0.380.

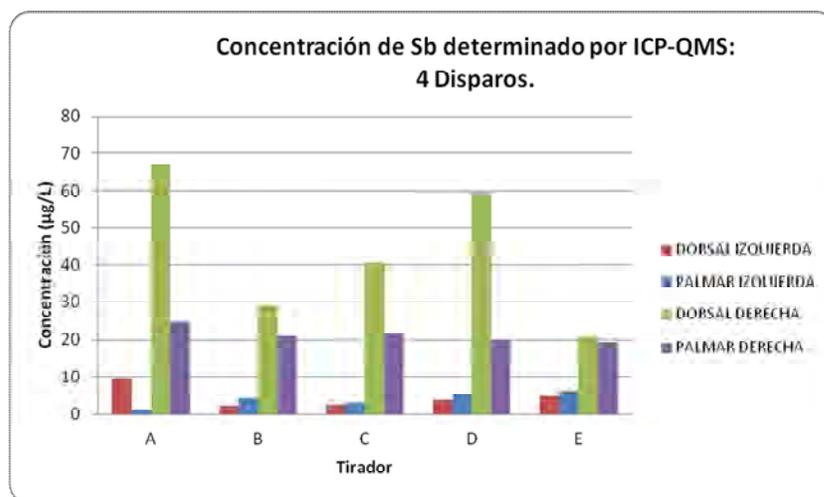


Gráfica 7.29. Concentración de Ba en µg/L determinada por ICP-QMS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha:4 disparos efectuados con la pistola semiautomática calibre 0.380.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.



Gráfica 7.30. Concentración de Sb en µg/L determinada por GFAAS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha: 4 disparos efectuados con la pistola semiautomática calibre 0.380.

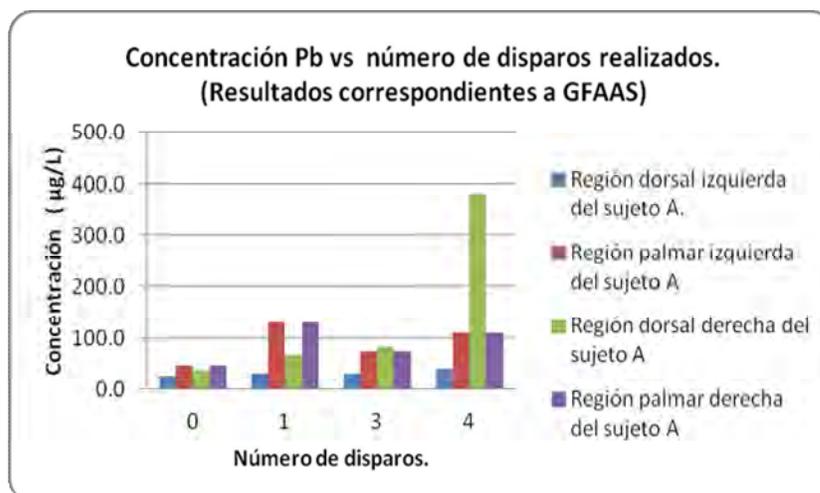


Gráfica 7.31. Concentración de Sb en µg/L determinada por ICP-QMS en las regiones dorsal y palmar de la mano izquierda y derecha: 4 disparos efectuados con la pistola semiautomática calibre 0.380.

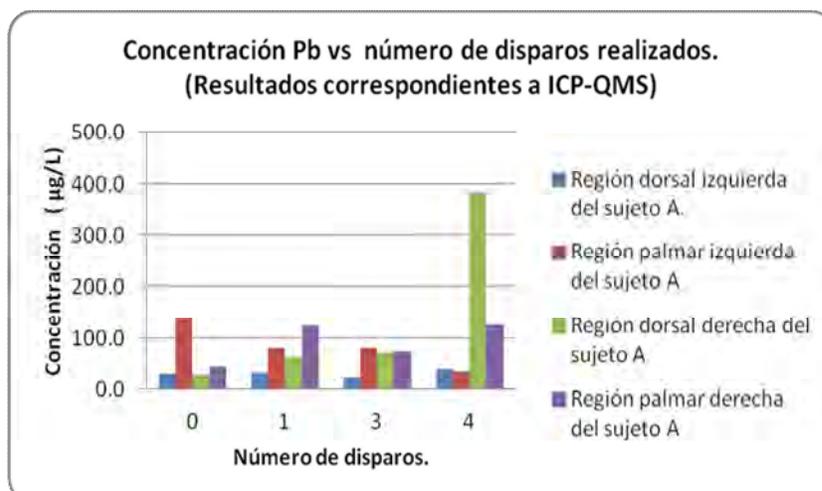
Se observan diferencias en los patrones de distribución obtenidos para las mismas muestras leídas en ambas técnicas analíticas. En general se determina que la concentración de Ba es mucho mayor que la concentración de Pb y más aún de que la concentración de Sb encontrada en todas las muestras.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Para conocer si existe una relación directa entre la concentración de los metales de interés depositados en cada región de las manos con el número de disparos efectuados, se realizaron las siguientes gráficas para los sujetos identificados como A, B, C, D y E.



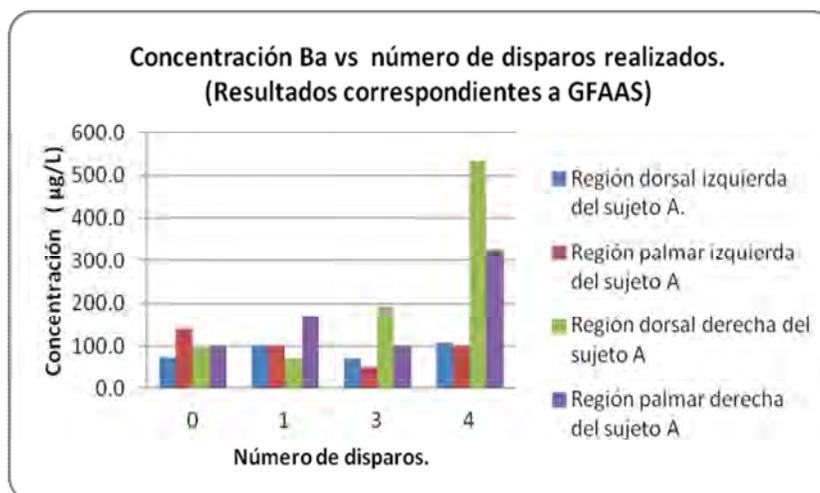
Gráfica 7.32. Concentración de Pb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por GFAAS en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto A.



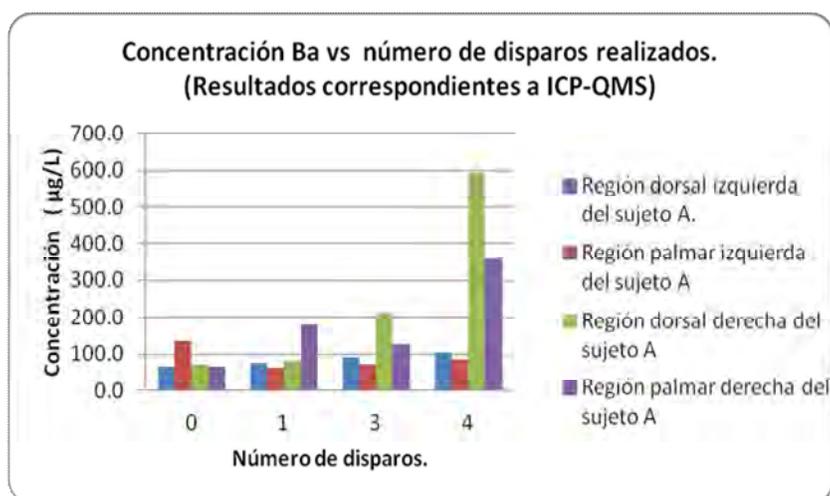
Gráfica 7.33. Concentración de Pb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por ICP-QMS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto A.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Se observa un aumento en la concentración de plomo a medida que incrementa el número de disparos realizados, sobre todo en la región dorsal derecha del sujeto A.



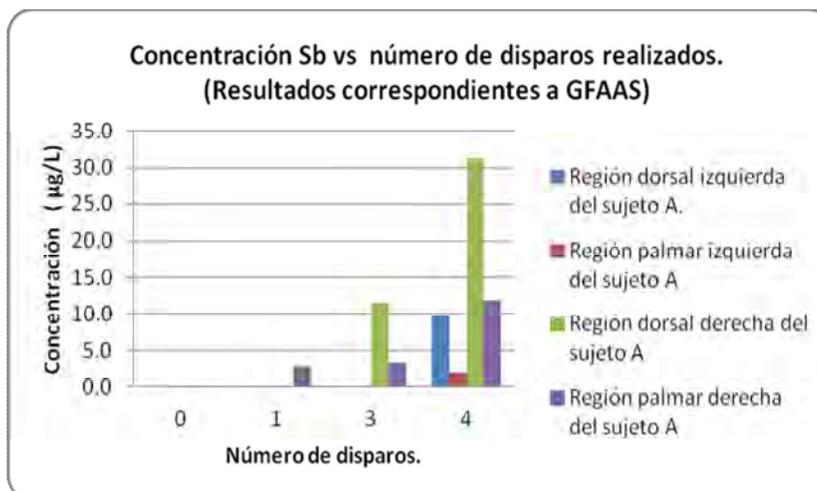
Gráfica 7.34. Concentración de Ba en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por GFAAS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto A.



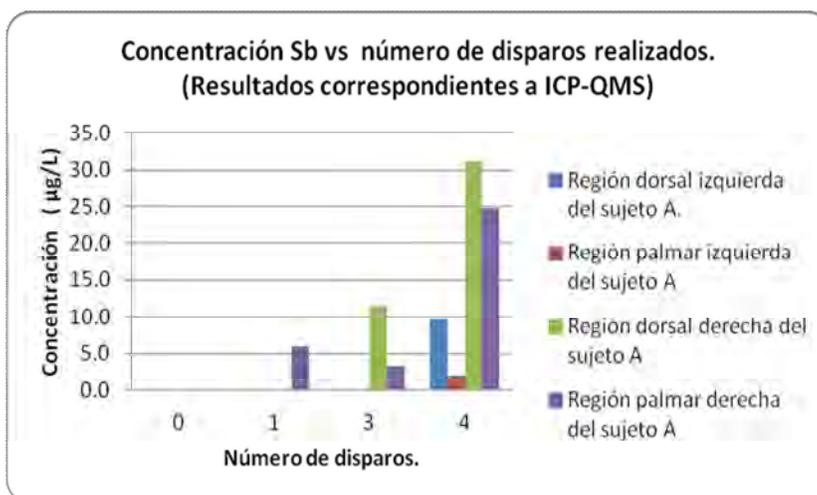
Gráfica 7.35. Concentración de Ba en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por ICP-QMS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto A.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

En los patrones de deposición de GSR correspondiente al sujeto identificado con la letra A, se observa un aumento en la concentración de bario, sobre todo en la regiones dorsal y palmar de la mano derecha.



Gráfica 7.36. Concentración de Sb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por GFAAS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto A.



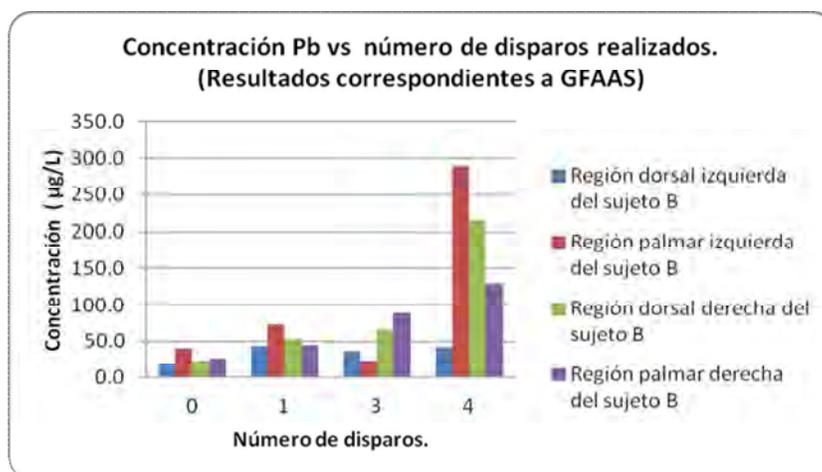
Gráfica 7.37. Concentración de Sb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por ICP-QMS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto A.

Se observa claramente que la concentración de Sb guarda una relación directa con el

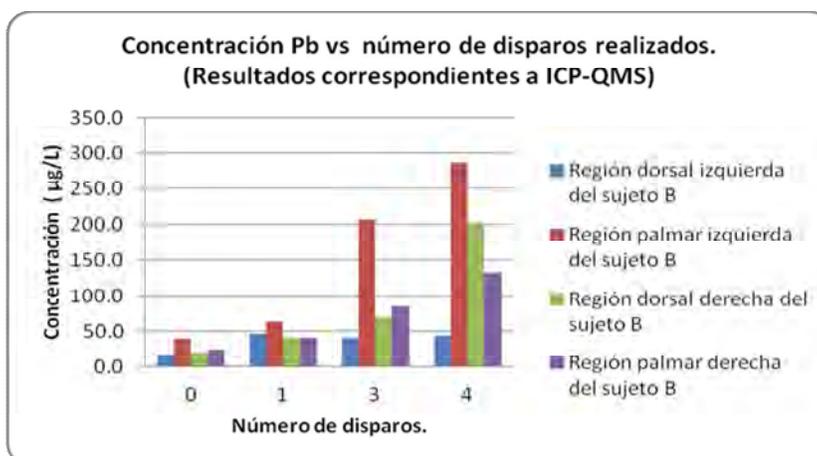
Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

número de disparos realizados, es decir; a mayor número de disparos, la concentración de dicho metal se incrementa. También se observa que en las muestras tomadas antes de realizar el primer disparo la concentración de Sb está por debajo del límite de detección.

La relación del número de disparos y la concentración de plomo, bario y antimonio para el sujeto B se muestra en las gráficas siguientes.



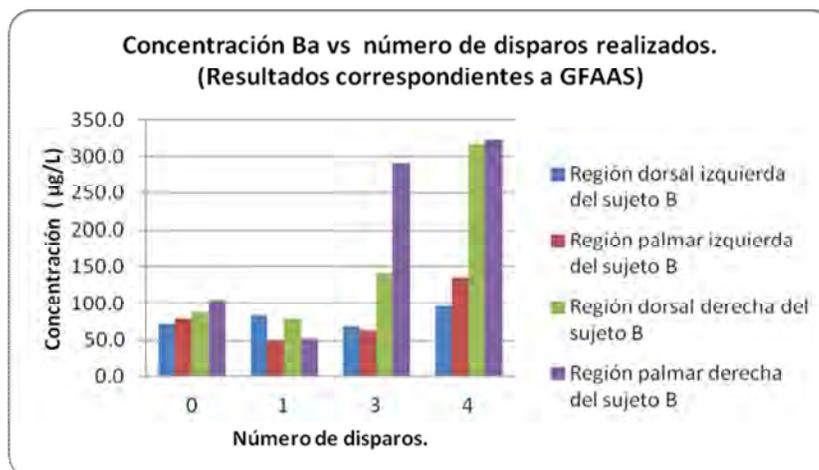
Gráfica 7.38. Concentración de Pb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por GFAAS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto B.



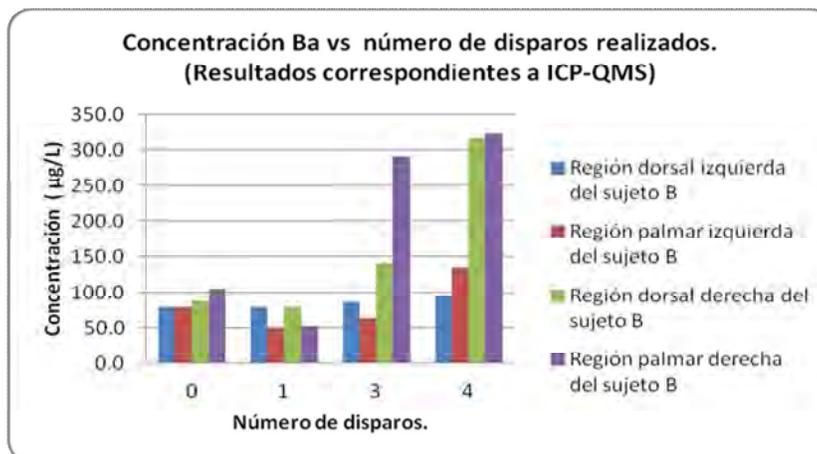
Gráfica 7.39. Concentración de Pb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por ICP-QMS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto B.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

En el sujeto B se observa un aumento en la concentración de Pb conforme aumenta el número de disparos realizados, la mayor concentración se cuantifica en la región palmar de ambas manos y en el dorso de la mano derecha, una vez realizados los 4 disparos.



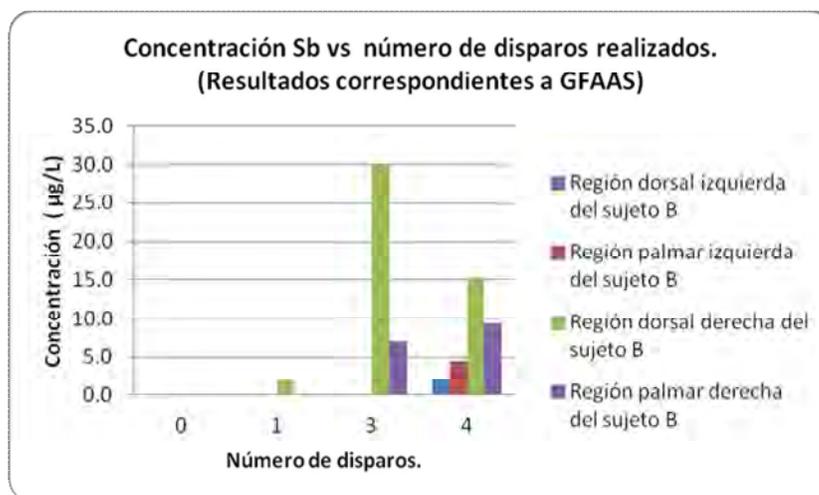
Gráfica 7.40. Concentración de Ba en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por GFAAS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto B.



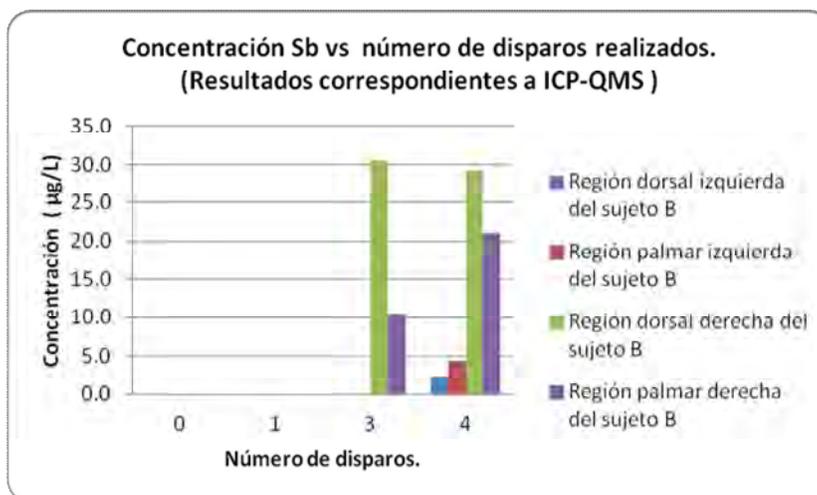
Gráfica 7.41. Concentración de Ba en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por ICP-QMS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto B.

Se observa un aumento gradual de la concentración de Ba sobre la región dorsal derecha del sujeto B, al ir aumentando el número de disparos realizados.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.



Gráfica 7.42. Concentración de Sb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por GFAAS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto B.



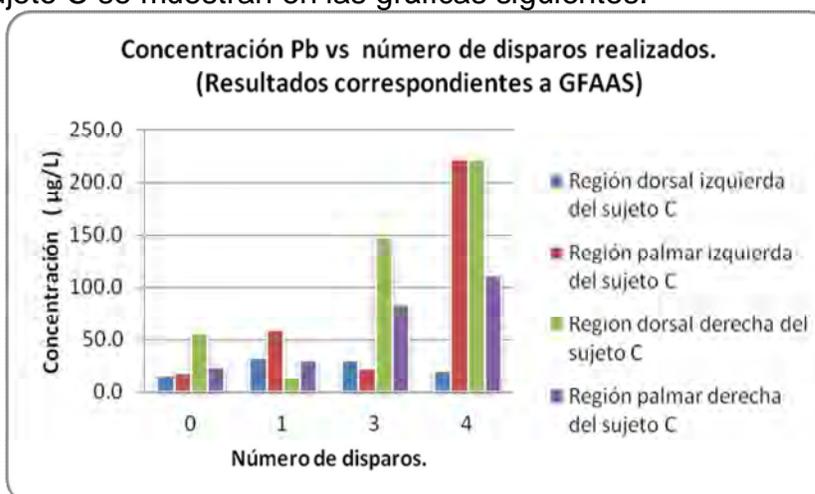
Gráfica 7.43. Concentración de Sb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por ICP-QMS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto B.

Para el sujeto B se observa que en las muestras tomadas antes de disparar (0 disparos) y con 1 disparo no se logra cuantificar la concentración Sb, para las dos regiones de la mano izquierda y derecha. Hasta el disparo 3 se logra cuantificar este metal observando que debido a la posición de las manos al ser descargada el

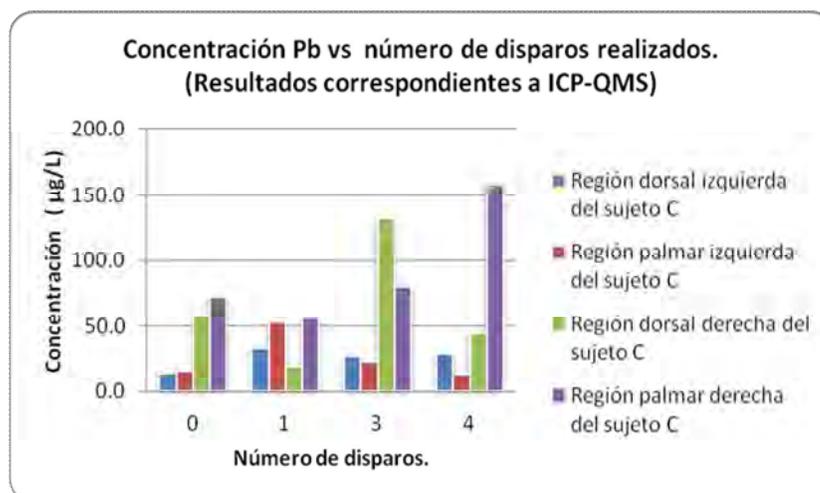
Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

arma, la mayor cantidad de antimonio se deposita sobre el dorso y palma de la mano derecha.

La relación del número de disparos y la concentración de plomo, bario y antimonio para el sujeto C se muestran en las gráficas siguientes.

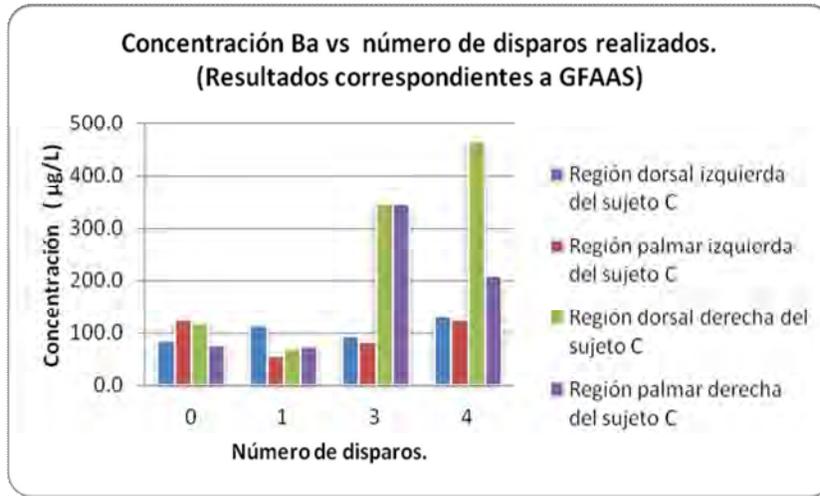


Gráfica 7.44. Concentración de Pb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por GFAAS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto C.

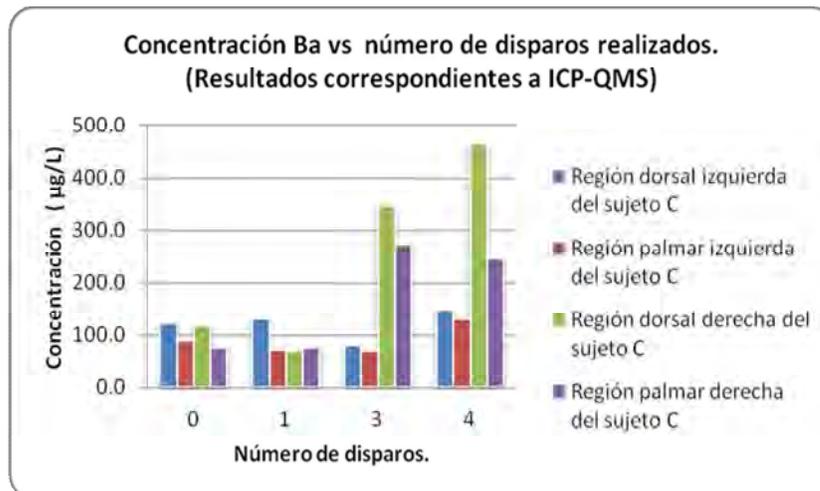


Gráfica 7.45. Concentración de Pb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por ICP-QMS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto C.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

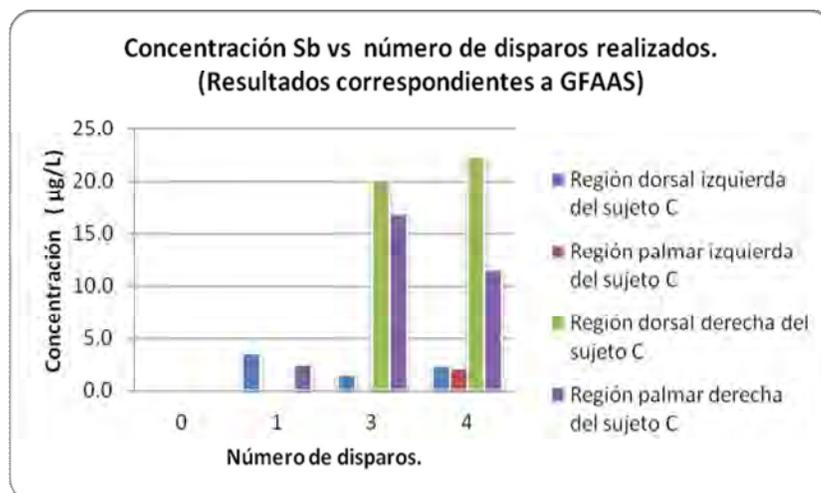


Gráfica 7.46. Concentración de Ba en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por GFAAS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto C.

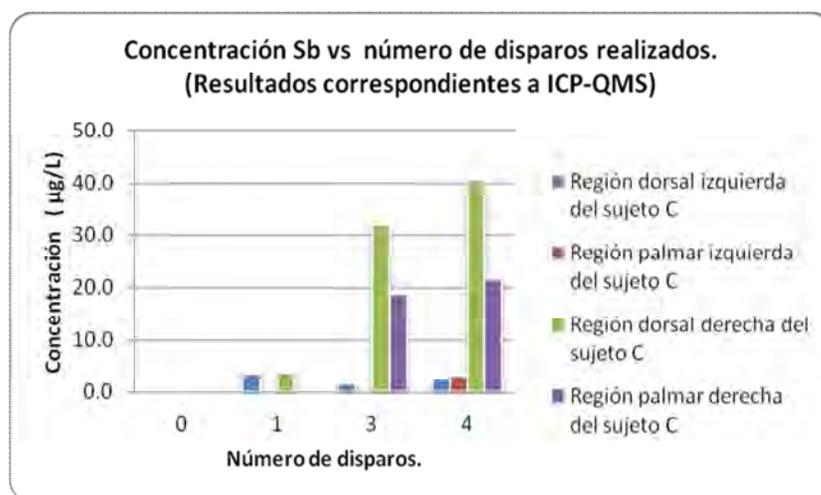


Gráfica 7.47. Concentración de Ba en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por ICP-QMS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto C.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.



Gráfica 7.48. Concentración de Sb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por GFAAS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto C.



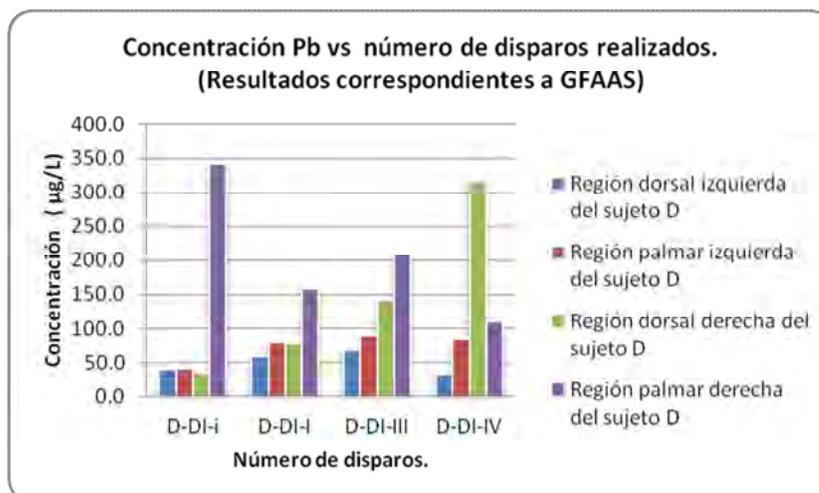
Gráfica 7.49. Concentración de Sb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por ICP-QMS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto C.

Se logró cuantificar antimonio en la región dorsal de la mano izquierda, debido a los bajos límites de detección alcanzados por el ICP-QMS. Se observa un incremento en la concentración de Sb a mayor número de disparos realizados, dicho metal se encuentra en mayor cantidad sobre la región dorsal de la mano

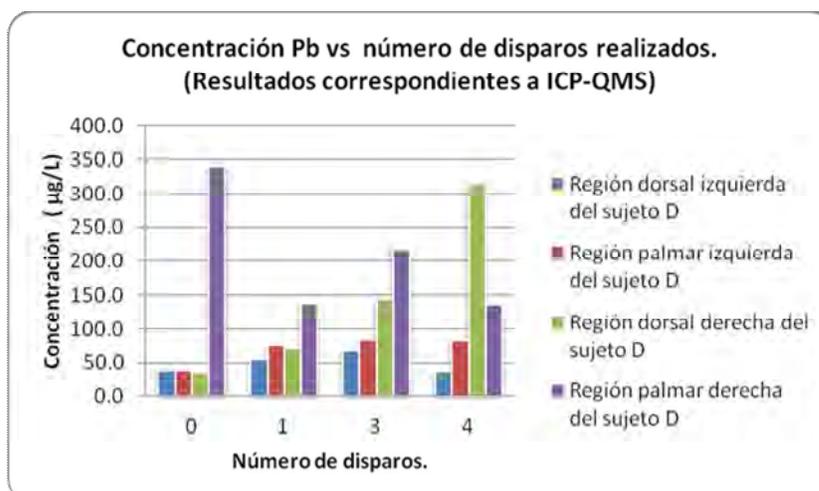
Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

derecha del sujeto C. Los resultados obtenidos por GFAAS e ICP-QMS presentan concordancia.

4La relación del número de disparos y la concentración de plomo, bario y antimonio para el sujeto D se muestran en las gráficas siguientes.



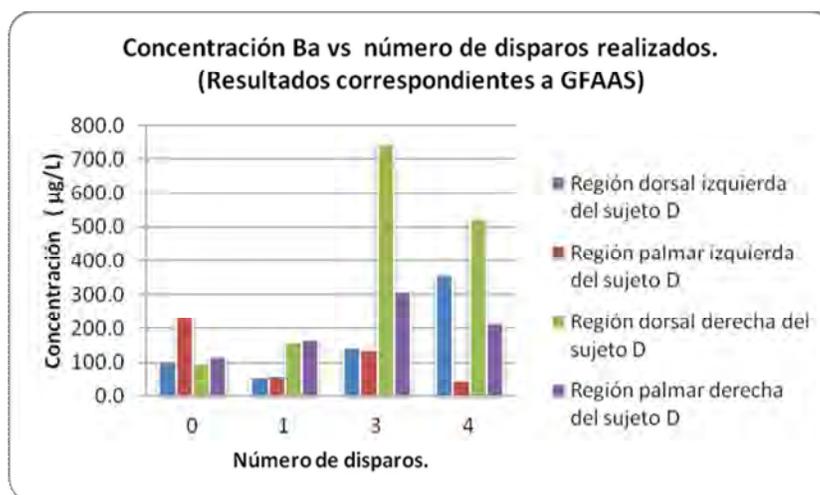
Gráfica 7.50. Concentración de Pb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por GFAAS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto D.



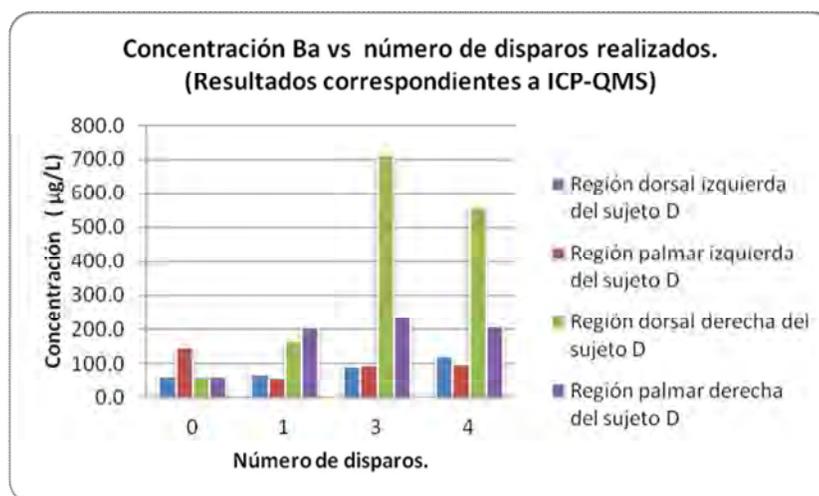
Gráfica 7.51. Concentración de Pb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por ICP-QMS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto D.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

En el individuo D se encontró una mayor concentración de Pb en las muestras tomadas previo a realizar los disparos, se observa una relación directa entre el número de disparos y la concentración de éste metal para ambas manos excepto para la región palmar de la mano derecha.



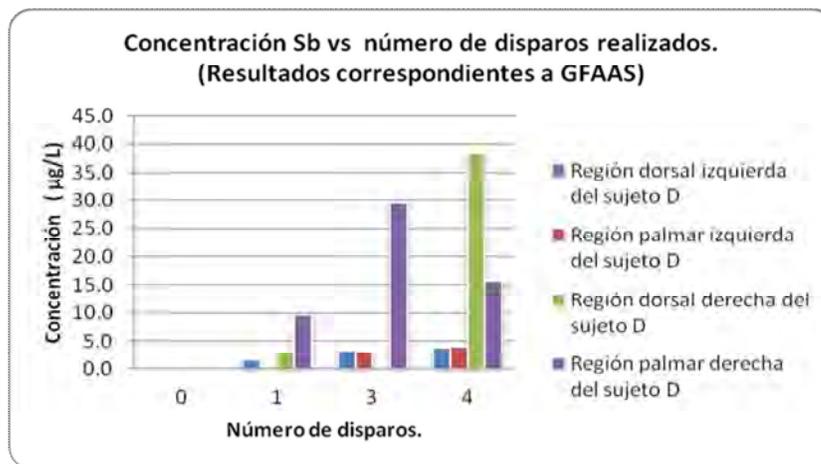
Gráfica 7.52. Concentración de Ba en µg/L determinada a diferente número de disparos por GFAAS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto D.



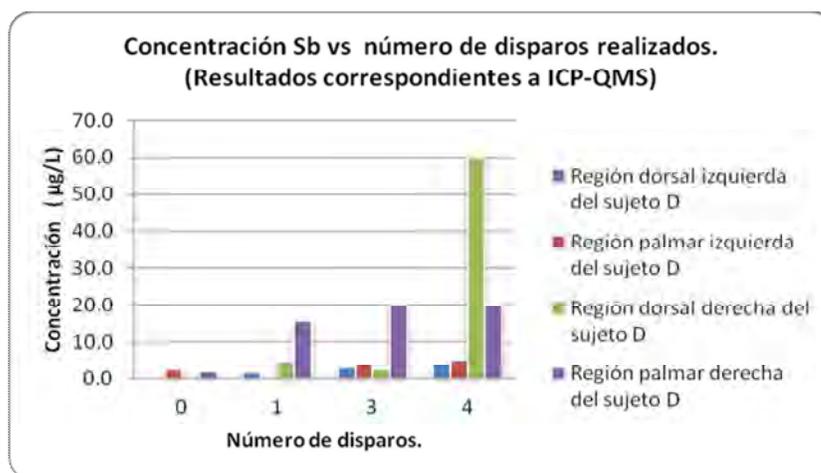
Gráfica 7.53. Concentración de Ba en µg/L determinada a diferente número de disparos por ICP-QMS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto D.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Se observa una relación directamente proporcional entre, la concentración de Ba en la región dorsal de la mano izquierda y derecha vs el número de disparos realizados por el sujeto D, excepto en el disparo 4 (mano derecha).



Gráfica 7.54. Concentración de Sb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por GFAAS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto D.

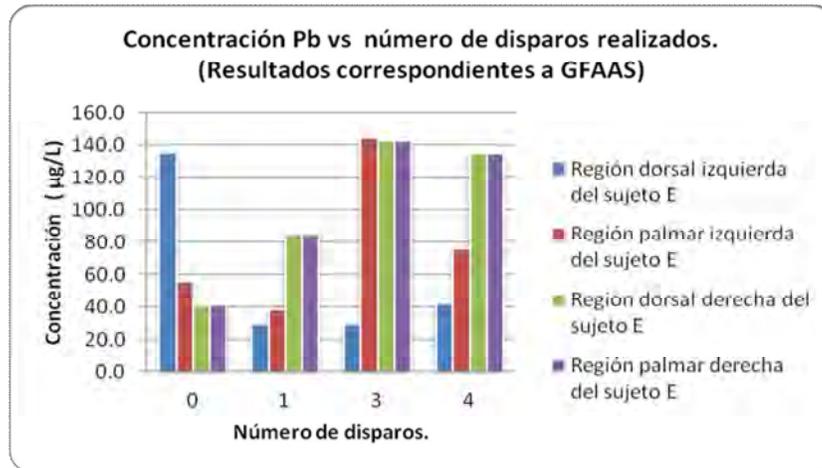


Gráfica 7.55. Concentración de Sb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por ICP-QMS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto D.

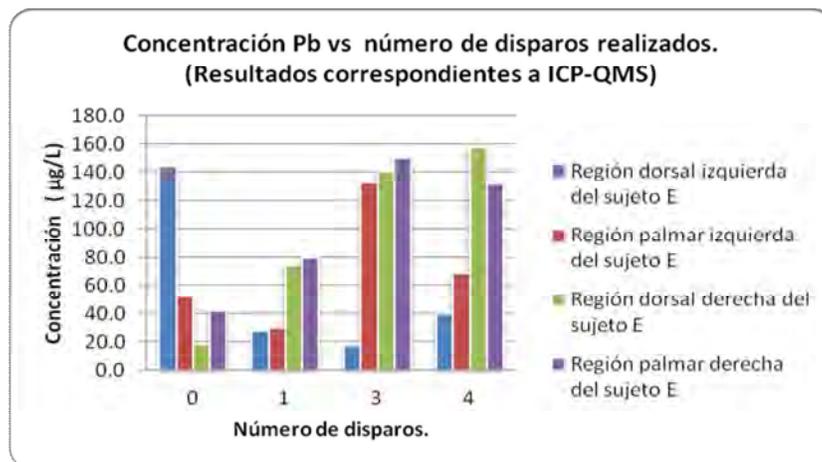
La concentración de antimonio puede cuantificarse con mayor eficiencia en ICP-QMS y la deposición de dicho metal aumenta conforme incrementan el número de disparos realizados.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

La relación del número de disparos y la concentración de plomo, bario y antimonio para el sujeto E se muestran en las gráficas siguientes.



Gráfica 7.56. Concentración de Pb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por GFAAS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto E.

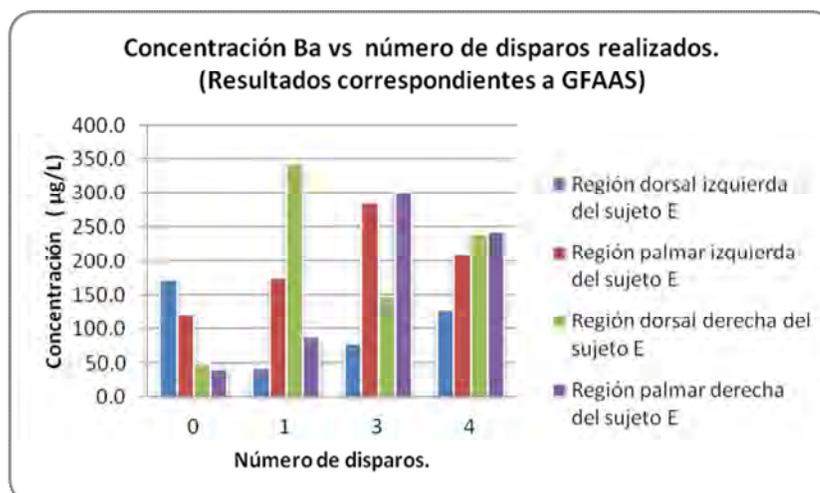


Gráfica 7.57. Concentración de Pb en $\mu\text{g/L}$ determinada a diferente número de disparos por ICP-QMS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto E.

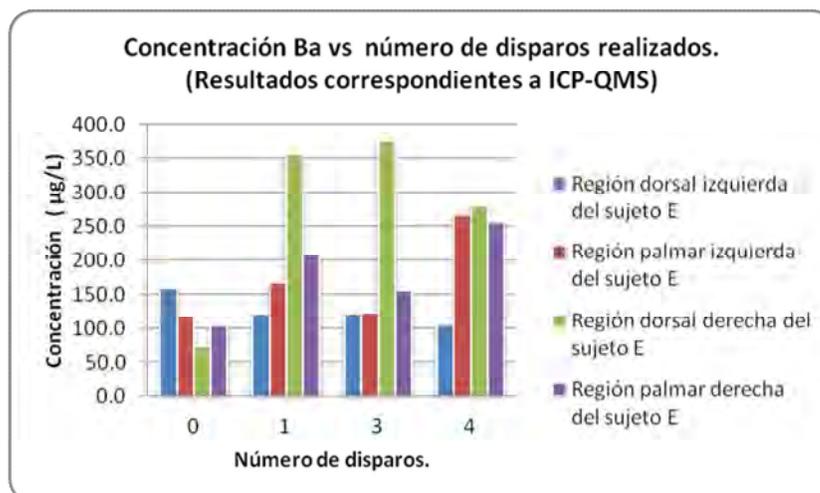
En el sujeto E existe una mayor concentración de Pb antes de realizar la descarga del arma de fuego. Se recuerda que este participante cita haber realizado

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

actividades relacionadas al manejo de piezas automotrices un día previo al muestreo, razón por la cual dicho metal está presente en mayor proporción respecto a la concentración depositada al realizar los disparos con la pistola semiautomática calibre 0.380.



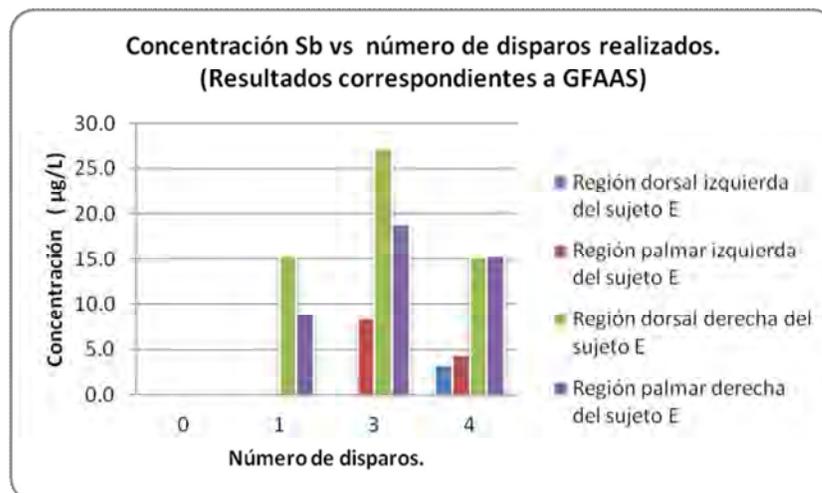
Gráfica 7.58. Concentración de Ba en µg/L determinada a diferente número de disparos por GFAAS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto E.



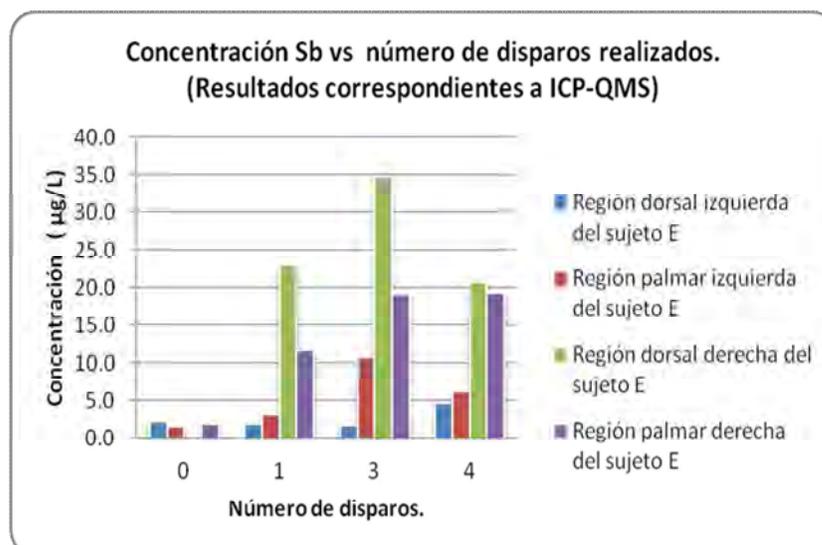
Gráfica 7.59. Concentración de Ba en µg/L determinada a diferente número de disparos por ICP-QMS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto E.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Se observa mayor concentración de Ba en el dorso izquierdo del sujeto identificado con la letra E antes de la exposición al ambiente de disparo.



Gráfica 7.60. Concentración de Sb en µg/L determinada a diferente número de disparos por GFAAS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto E.



Gráfica 7.61. Concentración de Sb en µg/L determinada a diferente número de disparos por ICP-QMS, en la región dorsal y palmar de ambas manos del sujeto E.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Se cuantifica con mayor eficiencia Sb por la técnica analítica ICP-QMS, dicho metal aumenta al incrementar el número de detonaciones, sobre todo en la región dorsal de la mano derecha.

La observación cuidadosa de los gráficos obtenidos a partir de los resultados arrojados por ambos equipos indican que la mayor parte de los residuos de disparo se depositan en el dorso y palma de la mano derecha, debido a que la manipulación del arma está dada en su mayor parte por esta mano al momento de realizar el disparo, además de que son diestros los sujetos que apoyaron; dicho comportamiento se observa para cada uno de los analitos estudiados.

Dado que los metales de interés se encuentran generalmente en el ambiente y la exposición a los mismos es frecuente, es necesario considerar que bario y antimonio deben tener una adecuada relación. Los criterios actuales utilizados para discriminar entre los residuos provenientes de haber disparado un arma de fuego o del ambiente son: la proporción de Ba:Sb debe ser 1:10 considerados como niveles metálicos altos que son compatibles con ambiente expuesto a residuos de disparo. Esta relación se basa en la proporción de bario y antimonio que se utiliza para preparar la mayoría de mezclas durante la fabricación del fulminante. En algunas ocasiones esta relación puede ser mayor de 10 debido a la contaminación ambiental que puede cambiar la proporción de estos metales en las manos ⁽³⁰⁾. Este criterio se cumplió en todas las muestras analizadas por ambas técnicas analíticas.

De acuerdo a lo observado en las gráficas de concentración de Pb, Ba y Sb respectivamente contra la cantidad de disparos realizados por individuo, se observa claramente que a mayor cantidad de descargas realizadas la concentración de dichos metales aumenta es decir; son directamente proporcionales.

7.5 Impacto en costos.

Uno de los objetivos es determinar el indicador costo-beneficio resultante de la cuantificación de Pb, Ba y Sb por GFAAS respecto a ICP-QMS. Dicho indicador permite demostrar la eficiencia de cada técnica analítica y concluir finalmente sobre las ventajas y desventajas de realizar la lectura de este tipo de muestras con cada una de las técnicas en cuestión.

La evaluación de la eficiencia de ambas técnicas analíticas se determinó con la inversión económica realizada; es decir, con el análisis de costos realizado para cada técnica analítica en cuestión. Se observó la inversión de recursos asignados a cada una de las técnicas analíticas, de acuerdo al número de analitos cuantificados así como el tiempo de análisis empleado para el procesamiento de las muestras analizadas; para verificar con cuál técnica es más costeable el análisis.

El costo total del análisis se determinó considerando el costo de analitos-muestras, las horas laborales asignadas al análisis, la inversión en reactivos, el pago del analista y de cualquier otro recurso que fuera requerido (Tabla 7.36).

De esta forma se dividió en tres fases el desarrollo experimental las cuales fueron:

- Tratamiento químico (extracción de las muestras).
- Desarrollo de la metodología (optimización de temperaturas en el caso de GFAAS, elección del intervalo de concentraciones para las curvas de calibración para ambas técnicas, etc.)
- Análisis de muestras.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Tabla 7.36. Costo del análisis de Pb, Ba y Sb por las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Fase	Tiempo (h)◆		Costo total del análisis (\$).⊕	
	GFAAS	ICP-QMS	GFAAS	ICP-QMS
Tratamiento químico	3.8	3.8		
Desarrollo de la metodología	275	3.5	63 545.94	33 667.86
Análisis de muestras	75	5		
Total.	353.8	12.3	63 545.94	33 667.86

- ◆ Tiempo consumido en el análisis de 150 muestras y 3 metales (considerando las muestras reales y las preparadas en la experimentación previa).
- ⊕ El costo total del análisis incluye gastos en insumos tales como material de laboratorio, papel, tinta, impresión, reactivos, etc.

Con dicho análisis de costos se determina que la técnica analítica más eficiente para la cuantificación de Pb, Ba y Sb presentes en los residuos de disparo con una pistola semiautomática marca Llama Calibre 0.380 es la Espectrometría de Masas- Plasma Acoplado por Inducción. Con esta técnica el tiempo de análisis del total de las muestras se reduce a unas cuantas horas en comparación con GFAAS, debido al número de elementos que se pueden determinar por el equipo de manera simultánea.

Así mismo, resulta ser menor la inversión económica realizada para el análisis de dichos metales por la técnica ICP-QMS debido principalmente a la cantidad de reactivos y disoluciones preparadas que se consumen en su totalidad; el consumo de gas para estabilizar este equipo es el mismo si se lee sólo una muestra o 100 muestras por lo cual resulta más conveniente leer un mayor número de muestras en una corrida y finalmente a la disminución en la relación horas-hombre y horas-

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

equipo debido a la capacidad de análisis multielemental lo cual reduce el costo de análisis.

Los beneficios obtenidos al leer este tipo de muestras con ICP-QMS son:

- *Disminución en el consumo de reactivos e insumos (gas, guantes, etc.)
- *Disminución en la relación horas –hombre.
- *Disminución en la relación horas-equipo.

8. RESUMEN

Se desarrollaron los programas correspondientes a las técnicas analíticas Espectroscopía de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GFAAS) y Espectrometría de Masas-Plasma Acoplado por Inducción (ICP-QMS) para la cuantificación de Pb, Ba y Sb procedentes de residuos de disparo de una pistola semiautomática calibre 0.380.

Se determinó el procedimiento de extracción más eficaz para los metales de interés, el cual consistió en adicionar a la muestra que contiene los analitos de interés 10mL de HNO₃ al 10%, agitar con vórtex por 2 min a 1000rpm, manteniendo las muestras posteriormente en un baño maría a 80° C por un periodo de 2 horas el cual fue seguido de una agitación con sonicador por una hora, terminando el procedimiento con la filtración de la disolución resultante. La cuantificación de los analitos se llevó a cabo con un Espectrofotómetro de Absorción Atómica AANALYST 600 con muestreador automático AS 800 PERKIN-ELMER y un ICP-QMS ELAN DRC-e Axial Field Technology PERKIN ELMER SCIEX.

Los parámetros de desempeño analítico fueron satisfactorios para los tres analitos. Los límites de detección obtenidos fueron de 7.3 µg/L y 7.0 µg/L para Pb, 9.9 µg/L y 6.1 µg/L para Ba, 1.3 µg/L y 0.6 µg/L para Sb por GFAAS e ICP-QMS respectivamente.

La exactitud de la metodología se evaluó determinando los porcentajes de error empleando estándares certificados para los metales de interés y un material de referencia elaborado en el Laboratorio a partir de los mismos y de composición similar a la matriz de las muestras. Los porcentajes de error para GFAAS se

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

ubicaron en -10.3% Pb, -18.0% Ba y -15.5% Sb, en tanto que para ICP-QMS los valores correspondieron a 9.1% Pb, -6.0% Ba y -5.1% Sb.

9. CONCLUSIONES.

- La eficacia de la extracción es afectada por diversos factores, tales como la temperatura, concentración del disolvente, tamaño de partícula así como la agitación y el tiempo de contacto entre la superficie/medio donde se encuentra el analito y el disolvente. El procedimiento de extracción número 2 resultó ser el más eficaz en la recuperación de los analitos de interés al considerar la intervención de cada uno de los factores mencionados.
- Se desarrollaron y optimizaron los programas correspondientes a las técnicas analíticas GFAAS E ICP-QMS para la cuantificación de Pb, Ba y Sb procedentes de residuos de disparo de una pistola calibre 0.380 apoyándose en la determinación de algunos parámetros de validación que evidencian que dichas técnicas cumplen con este propósito.
- La determinación de Pb, Ba y Sb presentes en los GSR por Espectroscopía de absorción atómica por horno de grafito se realizó, utilizando curvas de calibración directas al no existir diferencias significativas entre los resultados obtenidos usando rectas de calibración externas o adiciones estándar.
- La lectura de Ba por Espectroscopía de absorción atómica por horno de grafito presenta varios inconvenientes:
 - 1) El bario presenta un carácter refractario, por lo que se necesitan temperaturas elevadas para permitir la atomización eficiente.
 - 2) Presenta efecto de memoria, lo que aumenta el tiempo de lavado en la rampa a una temperatura adecuada.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

- 3) Desgaste rápido de los tubos de grafito debido a las temperaturas manejadas.
 - 4) Incremento en el tiempo y costo de análisis debido a los insumos específicos para facilitar la lectura por esta técnica.
- El Ba no presenta efecto de memoria con la técnica analítica ICP-QMS, lo cual facilita el análisis de dicho metal y resulta más eficiente respecto a la técnica GFAAS.
 - La técnica analítica ICP-QMS demostró tener parámetros de desempeño adecuados para el análisis multielemental simultáneo, haciendo de ésta una técnica confiable y rápida para la determinación de los elementos de interés.
 - El uso de un estándar interno ayuda a reducir en gran parte las interferencias espectrales existentes, además de corregir la supresión de la señal ocasionada por la matriz de la muestra.
 - El bajo límite de detección obtenido en ICP-QMS, permitió la cuantificación de Sb metal presente en los residuos de disparo de armas y cuya concentración es 10 veces menor que la concentración de Bario.
 - El tiempo requerido en la determinación de los tres analitos por ICP-QMS fue 28.8 veces menor con el requerido para el análisis de los tres analitos por GFAAS.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

- El costo de análisis por ICP-QMS para los tres analitos resulta ser aproximadamente la mitad al estimado para el análisis de las muestras por GFAAS.
- Ambas técnicas analíticas resultaron eficientes en la determinación de Pb, Ba y Sb característicos de los residuos de disparo de un arma de fuego, sin embargo; cuando se necesita un dictamen pericial sobre una muestra es necesario considerar cuál de los factores será el que determine la técnica a utilizar : el tiempo de análisis o el costo de los mismos.

ANEXO A.

NOTA: Las disoluciones y diluciones realizadas en este trabajo se elaboraron gravimétricamente por lo que el procedimiento general seguido para dicho procedimiento es el siguiente.

- 1) Encender la balanza analítica y estabilizar por un periodo aproximado de 30 min.
- 2) Una vez estabilizada, colocar el frasco que contendrá la disolución a preparar.
- 3) Tarar la balanza.
- 4) Pesar la alícuota del estándar certificado, muestra o reactivo en un recipiente con tapa.

■ Preparación gravimétrica de la disolución estándar de 100 µg/L de Pb en HNO₃ al 0.2%.

- a) Seguir incisos 1 al 3.
- b) Pesar 1.5g del Estándar certificado de Pb High-Purity 1000 µg/mL.
- c) Registrar peso real experimental de la alícuota.
- d) Llevar a volumen (15 g) con HNO₃ al 0.2%.
- e) Registrar peso final experimental y calcular concentración real.
- f) Etiquetar adecuadamente.

■ Preparación gravimétrica de la disolución estándar de 200 µg/L de Ba en HNO₃ al 0.2%.

- a) Seguir incisos 1 al 3.

- b) Pesar 3.0g del Estándar certificado de Ba High-Purity 1000 µg/mL.
- c) Registrar peso real experimental de la alícuota.
- d) Llevar a volumen (15 g) con HNO₃ al 0.2%.
- e) Registrar peso final experimental y calcular concentración real.
- f) Etiquetar adecuadamente.

■ **Preparación gravimétrica de la disolución estándar de 20 µg/L de Sb en HNO₃ al 0.2%.**

- g) Seguir incisos 1 al 3.
- h) Pesar 0.99g del Estándar certificado de Sb High-Purity 1010 µg/mL.
- i) Registrar peso real experimental de la alícuota.
- j) Llevar a volumen (50 g) con HNO₃ al 0.2%.
- k) Registrar peso final experimental y calcular concentración real.
- l) Etiquetar adecuadamente.

■ **Modificador de matriz (NH₄)H₂PO₄ al 4%v/v.**

- a) Adicionar aproximadamente 50mL de agua des-ionizada a un matraz aforado de 100 mL.
- b) Pesar 4 g de Fosfato monobásico de amonio (NH₄)H₂PO₄.
- c) Transferir al matraz de 100 mL.
- d) Aforar con agua des-ionizada.
- e) Transferir la disolución a un envase de plástico con tapa. Etiquetar adecuadamente.

■ **Modificador de matriz 0.050 mg $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0.003 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.**

- a) Adicionar aproximadamente 50 mL de agua des-ionizada a un matraz aforado de 100 mL.
- b) Pesar 10 g de Fosfato monobásico de amonio $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$.
- c) Pesar 600 mg de Nitrato de Magnesio $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.
- d) Transferir ambos reactivos al matraz aforado.
- e) Disolver y aforar con agua des-ionizada.
- f) Transferir la disolución a un envase de plástico con tapa. Etiquetar adecuadamente.

■ **Disolución de HNO_3 al 3% v/v.**

- a) Adicionar aproximadamente 800 mL de agua des-ionizada un matraz aforado de 1000 mL.
- b) Agregar 30 mL de ácido nítrico concentrado al matraz aforado de 1000mL.
- c) Llevar a volumen con agua des-ionizada.
- d) Transferir la disolución a un envase de plástico usado sólo para este propósito. Etiquetar adecuadamente.

■ **Disolución de HNO_3 al 10% v/v.**

- a) Adicionar aproximadamente 800 mL de agua des-ionizada un matraz aforado de 1000 mL.
- b) Agregar 100 mL de ácido nítrico concentrado al matraz.
- c) Aforar con agua des-ionizada.
- d) Transferir la disolución a un envase de plástico usado sólo para este propósito. Etiquetar adecuadamente.

■ **Preparación gravimétrica de la disolución estándar multielemental de analitos (Pb, Ba y Sb) de 10 mg/L en HNO₃ al 1%.**

- a) Seguir incisos 1 al 3.
- b) Pesar 1.0 g del Estándar certificado de Pb High-Purity 1000 µg/mL.
- c) Registrar peso real experimental de la alícuota.
- d) Pesar 1.0 g del Estándar certificado de Ba High-Purity 1000 µg/mL.
- e) Registrar peso real experimental de la alícuota.
- f) Pesar 0.99 g del Estándar certificado de Sb High-Purity 1000 µg/mL.
- g) Registrar peso real experimental de la alícuota.
- h) Pesar 10 g de HNO₃ 10%
- i) Llevar a volumen (100 g) agua des-ionizada.
- j) Registrar peso final experimental y calcular concentración real.
- k) Etiquetar adecuadamente.

■ **Preparación gravimétrica de la disolución estándar multielemental de analitos (Pb, Ba y Sb) de 4 mg/L en HNO₃ al 1%.**

- a) Seguir incisos 1 al 3.
- b) Pesar 0.4 g del Estándar certificado de Pb High-Purity 1000 µg/mL.
- c) Registrar peso real experimental de la alícuota.
- d) Pesar 0.4 g del Estándar certificado de Ba High-Purity 1000 µg/mL.
- e) Registrar peso real experimental de la alícuota.
- f) Pesar 0.4 g del Estándar certificado de Sb High-Purity 1010 µg/mL.
- g) Registrar peso real experimental de la alícuota.

- h) Pesar 10 g de HNO₃ 10%
- i) Llevar a volumen (100 g) agua des-ionizada.
- j) Registrar peso final experimental y calcular concentración real.
- k) Etiquetar adecuadamente.

■ **Preparación gravimétrica de la disolución estándar multielemental de analitos (Pb, Ba y Sb) de 0.2 mg/L en HNO₃ al 1%.**

- a) Seguir incisos 1 al 3.
- b) Pesar 0.02 g del Estándar certificado de Pb High-Purity 1000 µg/mL.
- c) Registrar peso real experimental de la alícuota.
- d) Pesar 0.02 g del Estándar certificado de Ba High-Purity 1000 µg/mL.
- e) Registrar peso real experimental de la alícuota.
- f) Pesar 0.02 g del Estándar certificado de Sb High-Purity 1010 µg/mL.
- g) Registrar peso real experimental de la alícuota.
- h) Pesar 10 g de HNO₃ 10%
- i) Llevar a volumen (100 g) agua des-ionizada.
- j) Registrar peso final experimental y calcular concentración real.
- k) Etiquetar adecuadamente.

■ **Preparación gravimétrica de la disolución estándar multielemental de estándares internos 0.2 mg/L en HNO₃ al 1%.**

- a) Seguir incisos 1 al 3.
- b) Pesar 2.0 g del Estándar certificado de Y High-Purity 10 µg/mL.
- c) Registrar peso real experimental de la alícuota.

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

- d) Pesar 2.0 g del Estándar certificado de In High-Purity 10 µg/mL.
- e) Registrar peso real experimental de la alícuota.
- f) Pesar 2 .0 g del Estándar certificado de Tl High-Purity 10 µg/mL.
- g) Registrar peso real experimental de la alícuota.
- h) Pesar 2 .01 g del Estándar certificado de Bi High-Purity 9.95 µg/mL.
- i) Registrar peso real experimental de la alícuota.
- j) Pesar 2 .0 g del Estándar multielemental W, Re, Nb, Ta, Zr High-Purity 10 µg/mL.
- k) Registrar peso real experimental de la alícuota.
- l) Pesar 10 g de HNO₃ 10%
- m) Llevar a volumen (100 g) agua des-ionizada.
- n) Registrar peso final experimental y calcular concentración real.
- o) Etiquetar adecuadamente.

ANEXO B.

El Método de Gravimetría es considerado un método clásico ya que fue uno de los métodos con los que se inició la química analítica cuantitativa, su aplicación ha prevalecido hasta nuestros días y aún más, es reconocido por el CCQM (Comité Consultivo de Cantidad de Materia) como Método Primario por: su gran exactitud, por tener fundamentos teóricos bien descritos y por tener una propiedad de interés medida en el Sistema Internacional de Unidades (SI) o indirectamente relacionadas a unidades del SI a través de ecuaciones matemáticas exactas de la física y química.

El método Primario de Gravimetría basa su principio en la determinación de un elemento químico o sustancia por medio de la medición de la masa de un producto, una vez que se ha llevado a cabo una reacción o serie de reacciones en las cuales está involucrada la sustancia o elemento de interés. ^[28]

Para este trabajo se consideró la preparación gravimétrica del Material de Referencia (Cápsula, denominado así por fines prácticos y referida a la Cápsula fulminante en la bala) a partir de disoluciones estándar certificadas High-Purity Standards, los cuales son trazables al NIST (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología), haciendo de los valores de concentración de Pb, Ba y Sb contenidos en este Material “Valores de Referencia aceptados”.

Mismo que se válido haciendo una inter-comparación de los valores aceptados con otra técnica analítica la cual es ICP-QMS.

• **Preparación gravimétrica de la disolución: Material de referencia (Sintético) de 80 mg/L en HNO₃ 10%.**

- a) Seguir incisos 1 al 3 del Anexo A.
- b) Colocar dentro de un frasco limpio las alícuotas marcadas en la tabla Anexo.B.1 para cada elemento mencionado así como para el HNO₃.
- c) Anotar los pesos exactos
- d) Llevar a peso (50g) con agua des-ionizada.

Tabla Anexo B.1. Material de referencia (Sintético) 80µg/mL.

Elemento	Concentración	Peso	Aforo
Al	1000	3.32	50.11
As	1000	0.05	
Ca	1000	0.26	
Cd	1000	0.01	
Cr+	1000	0.02	
Mg	1000	0.06	
Mn	1000	0.02	
Ni	1000	2.22	
Tl	1000	0.02	
V	1000	0.02	
Zn	1000	4.02	
Ba	1000	4.04	
Pb	1000	4.02	
Sb	1000	4.03	
HNO ₃ 69%	69%	7.26	

Los valores registrados en la tabla anterior son correspondientes a los pesos experimentales con los cuales se preparó el Material de referencia ó sintético cuya composición es similar a la cápsula ^[8] de un cartucho calibre 0.380

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

ANEXO C.

Cuestionario aplicado a cada participante previo a realizar el muestreo.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Código de identificación: ● (B) (C) (D) (E).

Sexo: FEMENINO

Edad: 15 AÑOS

Ocupación: ESTUDIANTE

1.- En las últimas horas ha estado usted en contacto directo con:

 Gasolina Pintura (interiores) Insecticidas Diesel
 Tabaco X Ninguna



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Código de identificación: (A) ● (C) (D) (E).

Sexo: FEMENINO

Edad: 58 AÑOS

Ocupación: AMA DE CASA

1.- En las últimas horas ha estado usted en contacto directo con:

 Gasolina Pintura (interiores) Insecticidas Diesel
 Tabaco X Ninguna

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Código de identificación: (A) (B) (D) (E).

Sexo: FEMENINO

Edad: 25 AÑOS

Ocupación: ESTUDIANTE

1.- En las últimas horas ha estado usted en contacto directo con:

Gasolina Pintura (interiores) Insecticidas Diesel
 Tabaco Ninguna



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Código de identificación: (A) (B) (C) (E).

Sexo: MASCULINO

Edad: 27 AÑOS

Ocupación: ANALISTA PROGRAMADOR

1.- En las últimas horas ha estado usted en contacto directo con:

Gasolina Pintura (interiores) Insecticidas Diesel
 Tabaco Ninguna

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

Código de identificación: (A) (B) (C) (D)

Sexo: MASCULINO

Edad: 35 ANOS

Ocupación: ASESOR LEGAL

1.- En las últimas horas ha estado usted en contacto directo con:

Gasolina Pintura (interiores) Insecticidas Diesel
 Tabaco Ninguna.

ANEXO D.

Preparación del material de almacenamiento (tubos y goteros).

1. Lavar el recipiente con jabón de polvo (comercial).
2. Enjuagar con agua de la llave.
3. Introducir el recipiente en una solución de Hyclin- plus (detergente biodegradable neutro al 15%. Dejar el material reposando por 24 horas.
4. Transcurrido este tiempo, enjuagar el material con agua del grifo.
5. Escurrir perfectamente el material e introducirlo a una disolución de HNO_3 al 30% por un periodo de 24 horas.
6. Posteriormente sacar el material de la disolución ácida y enjuagar con agua des-ionizada (repetir el proceso de enjuague 10 veces).
7. Dejar secar completamente el material (evitar cualquier tipo de contaminación). Una vez secos los contenedores están listos para utilizarse.

Preparación de las telas.

1. Colocar los trozos de tela (tela blanca, 100% algodón y de dimensiones 3cm x3cm) en un vaso de precipitado.
2. Agregar ácido clorhídrico (HCl) 3N, que cubra completamente las telas.
3. Agitar con vórtex por 20 min y decantar el HCl 3N.
4. Enjuagar las telas 2 veces con agua des-ionizada.
5. Agregar agua des-ionizada, cubrir completamente las telas
6. Agitar con vórtex por 20 min y decantar.
7. Agregar HNO_3 3N, cubrir completamente las telas.
8. Agitar con vórtex por 20 min y decantar el HNO_3 3N y decantar .

Determinación de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) en residuos de disparo de armas de fuego comparando las técnicas analíticas GFAAS e ICP-QMS.

9. Enjuagar las telas 2 veces con agua des-ionizada.
10. Agregar HNO_3 Ultrex al 5%, cubrir completamente las telas.
11. Agitar con vórtex por 20 min y decantar el HNO_3 Ultrex al 5% y decantar.
12. Enjuagar las telas 2 veces con agua des-ionizada.
13. Agregar agua des-ionizada , cubrir completamente las telas, agitar por 20 minutos y decantar.
14. Almacenar telas en envases perfectamente tapadas.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Industria Militar Mexicana, Secretaría de la Defensa Nacional. *Las armas de la paz*. México, Editorial Impresora Apolo S.A de C.V .Pp. 13-15,18-21,126.
- [2] Rodríguez Salazar Ma. Teresa de Jesús. Evaluación de metodologías analíticas para la determinación de arsénico en muestras solidas ambientales. Tesis de grado de maestría en ciencias químicas. Fac. de Química, UNAM, México 2001.
- [3] Hoffmann E., Stroobant V. *Mass spectrometry: principles and applications*. 2da ed. Inglaterra. Editorial Wiley. Pp 52-54
- [4] Guinement Keralio Luis Félix. *Enciclopedia metódica. Arte Militar*. (09-06-30).
- [5] <http://www.blogextremo.com/peritocriminalist>.
- [6] Barillas Jorge, Ampueda F., Velasquez William. *Protocolo para identificar y cuantificar Plomo, Bario y Antimonio, mediante la espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), en pruebas de balística para su uso en las experiencias forenses y judiciales*. Trabajo especial de grado. Junio 2008.
- [7] Cano Vega M. E. *Análisis de elementos residuales depositados en la manos después de disparara un arma de fuego usando Espectroscopia de emisión óptica por Plasma Acoplado Inductivamente*. TESIS, IPN,2007.
- [8] Hincapié Z. J Guillermo. *Balística: Tratado íntegro*. 2ª ed. Colombia. 2005. Capítulo I, Capitulo II
- [9] Gilbert Calabuig J. Antonio, Villanueva Cañadas E. *Medicina legal y toxicológica*.4ª ed. Barcelona. Editorial Masson.1991. Pp. 394-395.

[10] <http://www.buenastareas.com/ensayos/Heridas-Por-Paf/2420998.html>

[11] Mora Chamorro Héctor. *Manual del instructor de tiro*. http://books.google.com.mx/books?id=1JU_shF3V34C&dq=inauthor:%22H%C3%A9ctor+Mora+Chamorro%22&source=gbs_navlinks_s

[12] <http://diccionarioenciclopedicodearmas.blogspot.mx/2010/07/car.html>

[13] Silva María José, Cortez Juliana y col. *Gunshot Residues: Screening Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 20, No. 10, 1887-1894, 2009

[14] Schwoeble, A. J., Exline, David L. *Current Methods in forensic gunshot residue analysis*. 2000, CRC Press. Washington, D.C. Pp, 12-55.

[15] Pérez Campos E., Hernández Cruz P. *Métodos para detectar restos de disparos de armas de fuego*. LABORAT-acta Vol. 18. Núm. 1 . 2006

[16] Sarkis Souza E., Neto N. Osvaldo y col. "Measurements of gunshot residues by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry—Further studies with pistols."ELSEVIER. *Forensic Science International* 172 (2007).P.p 63–66.

[17] Litter M.I, Armieta M.A. *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. CYTED.P.p 79-87.

[18] Douglas A. Skoog. *Química analítica*. 4ª ed. México. Mc Graw Hill, 1984. Pp. 444-471.

[19]<http://cms.ual.es/UAL/universidad/serviciosgenerales/stecnicos/Pagina/SCI010>

[20] A. G.-Coedo* y M.T. Dorado. *Resolución espacial en la ablación láser acoplada a la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo*. Revista de metalurgia, enero-febrero, 52-68, 2010.

[21] Harris C. Daniel. *Análisis químico cuantitativo*. 2ª ed. España. Editorial Reverté. 2001. Pp.499.

[22] Espectrometría de masas - plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/iberoarsen/docspdf>

[23] Sogorb Sánchez M. Á, Vilanova E. *Técnicas analíticas de contaminantes químicos: Aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias*. España. 2004. Pp.272- 278.

[24] Cabrera A.M. *Determinación de Pb, Ba ySb por ICP-MS en personas que efectuaron o no un disparo con arma de fuego*. Tesis UNAM, 2007.

[25] Entidad Mexicana de Acreditación (EMA). *Guía para la validación y la verificación de los procedimientos de examen cuantitativos empleados por el laboratorio clínico*. 2008.

[26] Guía EURACHEM. *Métodos Analíticos Adecuados a su Propósito* .Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados. 2da ed.

[27] Miller. J. James, Miller. C. Jane. *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Madrid 2002, Cuarta Edición. Prentice Hall. Pp113-127.

[28] <http://www.cenam.mx/publicaciones/gratuitas/descarga/memorias%20simposio/documentos/ta-or088.pdf>