

20
2ej-



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
ZARAGOZA**

**CUANTIFICACION Y DETERMINACION DE PLOMO,
BARIO Y ANTIMONIO POR ESPECTROSCOPIA DE
ABSORCION ATOMICA, COMO RESIDUOS POR
DISPARO DE ARMA DE FUEGO**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A N :
ELVA GARCIA LOPEZ
ALEJANDRO ROMERO AYON**



MEXICO, D. F.

AGOSTO DE 1992



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 está 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.

CONTENIDO**PAGINA**

INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
GENERALIDADES	
1. Espectroscopia	
1.1 Teoría de la Absorción Atómica.	5
1.2 Teoría Cuantitativa por Absorción Atómica.	7
1.3 Absorción Atómica con Horno de Grafito.	9
1.4 Sistema del Horno de Grafito.	13
1.5 Principales Constituyentes Físicos y Químicos de la Pólvora y de los Cartuchos.	18
1.6 Características Físicas de las Armas de Fuego.	24
1.6.1 Pistola	24
1.6.2 Revolver	26
1.6.3 Rifle	28
1.6.4 Escopeta	28
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	30
OBJETIVOS	32
CAPITULO II	
SECCION EXPERIMENTAL	
2. Prueba de Rodizonato de Sodio.	
2.1 Fundamento	33

2.2 Reacciones	33
2.3 Material	
2.4 Reactivos	35
2.5 Equipo	
2.6 Armas Utilizadas	
2.7 Limpieza del Material.	
2.8 Recolección de las Partículas de Pb, Ba, de la Superficie de las Manos de una Persona.	37
2.9 Reacción con el Rodizonato de Sodio.	
2.10 Análisis por Absorción Atómica con Horno de Grafito.	38
2.10.1 Fundamento	
2.10.2 Material	
2.10.3 Equipo	39
2.10.4 Reactivos	40
2.10.5 Cartuchos y Armas	
2.11 Preparación de Reactivos.	41
2.12 Preaparación de Estándares de Pb, Ba y Sb.	
2.12.1 Curva de Calibración para Pb.	
2.12.2 Curva de Calibración para Ba.	
2.12.3 Curva de Calibración para Sb.	
2.13 Parametros de operación del Instrumento	42
2.14 Recolección de los Residuos de Pb, Ba, y Sb Sobre las Manos de una Persona.	49

2.15	Análisis por Absorción Atómica con Horno de Grafito.	
2.16	Cálculos	50
CAPITULO III		
	RESULTADOS	51
3.	Validación del Método.	
CAPITULO IV		
	ANALISIS DE RESULTADOS	77
CAPITULO V		
	CONCLUSIONES	96
	ANEXO	99
	BIBLIOGRAFIA	103

I N T R O D U C C I O N

Los primeros documentos que asocian la pólvora de cañón con un cañón de mano de hierro, se remonta a principios del siglo XIV (1). Estos manuscritos, de origen ingles, muestran en sus pergaminos cañones de mano en forma de recipientes que arrojaban flechas incendiarias, propulsadas por una mezcla análoga a la de la pólvora de cañón, sin embargo el poder explosivo de esta mezcla debía ser muy débil, ya que en el siglo XIII, todavía se utilizaban como cañones tubos de papel o de bambú. Este tipo de armas tenía la desventaja de que su mecanismo de acción era poco confiable durante algun enfrentamiento o batalla. De esta forma nace la necesidad de crear armas de fuego, como los fúsiles y las pistolas de mano para cuya invención se necesitaban dos cosas:

Primero, la existencia de una materia explosiva capaz de quemar con suficiente rapidez como para suministrar la presión o fuerza necesaria para expulsar el proyectil; segundo, un tubo o cañón que pudiera soportar la presión, lanzando el proyectil en la dirección deseada.

La evolución de las armas ha sido una de las numerosas corrientes, que ha contribuido al progreso general de procedimientos en el campo de la investigación criminalística, pero al mismo tiempo ha inspirado a nuevos conocimientos en los sistemas de procuración de justicia, con el fin de establecer una tentativa para la detección de residuos de pólvora que han sido depositados sobre las manos de

una persona que se sabe ha disparado recientemente una arma de fuego. Estas evidencias son siempre un indicio que puede darnos información y el problema radica en obtener de manera real, exacta y precisa a partir de su estudio científico para poder ser presentado ante un juez.

Por lo anterior se han desarrollado diversos procedimientos para la recolección de estos indicios, es está una parte crítica para su identificación. Estos métodos de recolección se han enfocado hacia el desarrollo de técnicas confiables y satisfactorias, como es el caso de la prueba de la parafina o de la difenilamina, ya fuera de uso. Esta prueba fue introducida en 1933 por Teodoro Gonzalez (2). Y consistía en cubrir las manos de una persona con una capa de parafina para formar un molde, con el objeto de levantar residuos nitrados. Las partículas levantadas eran detectadas mediante una reacción colorimétrica entre derivados nitrados y el reactivo de difenilamina. Aunque la técnica de la parafina es un buen método de levantamiento de partículas, se encontró que la reacción con la difenilamina es poco sensible por lo cual se obtienen resultados falsos positivos, debido a la presencia de depositos abundantes de derivados nitrados en el medio ambiente, así como también en el suelo y en algunas reacciones metabólicas que generan nitritos.

La continua investigación sobre la aplicación del análisis químico de las ciencia forense, llevó a un estudio colorimétrico propuesto por Harrison y Gilroy en 1953 (3).

PROCESO DE EXCITACION Y DECAIMIENTO

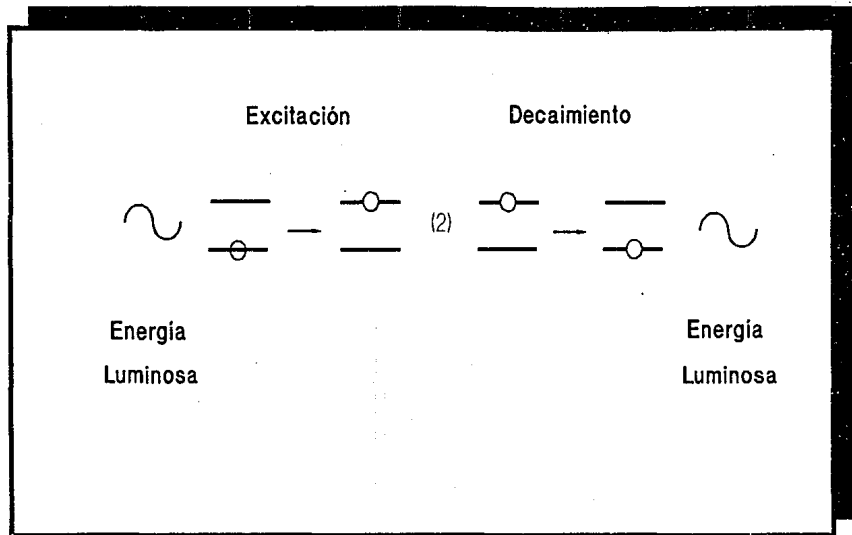


FIGURA A.

Estos investigadores concluyeron que cuando se descarga un arma de fuego, elementos inorgánicos como plomo, bario y antimonio son depositados sobre la mano de la persona que realizó el disparo, estas partículas son recolectadas y detectadas mediante reacciones con desarrollo de color, utilizando yoduro de trifenilmetilarsonio para la determinación de antimonio, y rodizonato de sodio para plomo y bario. Este método se sigue utilizando hasta la fecha, pero tiene la desventaja de que esta en función de la cantidad de residuos depositados sobre las manos de una persona, por lo que no se puede precisar si una persona disparó o no un arma de fuego, además de que su baja sensibilidad dará falsos negativos.

Posteriormente se desarrolló la técnica por activación de neutrones para la identificación de bario y antimonio, la cual fue introducida a los Estados Unidos de América en 1970 (4,5).

El método esta basado en la producción de radioisotopos por reacciones nucleares resultantes de un bombardeo de neutrones, seguido de la detección y medición de los diferentes radioisotopos formados.

El inconveniente de esta técnica es que solo identifica a dos componentes no combustibles de la mezcla de detonación (antimonio y bario), como residuos detectables de la mayoría de los cartuchos; por esta razón este método se emplea en combinación con absorción atómica con flama para la detección de plomo, además de que el análisis por activación de neutrones consume demasiado

tiempo y es muy costoso, dado que no es fácil disponer de este equipo en varios laboratorios.

En otro método, los investigadores usan discos adhesivos para levantar los residuos de partículas de las manos de una persona que sabe que ha disparado un arma de fuego. Para llevar acabo este análisis, se utiliza un microscopio electrónico de barrido, equipado con energía dispersiva de rayos X (7), que produce una imagen visual de los elementos metálicos (pb, ba y sb) observando su tamaño y distribución en el campo electromagnetico. La desventaja del método consiste en su alto costo ademas de que pocas instituciones cuentan con este equipo.

Los diferentes inconvenientes de los métodos de análisis para llevar acabo la detección de los residuos por arma de fuego, creó la necesidad de introducir y estandarizar en México un método analítico altamente confiable, preciso y específico, como lo es la espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito. La extrema sensibilidad de la técnica de absorción atómica con horno de grafito la convierte en ideal para análisis en el rango de ultra trazas, de residuos metálicos de plomo, bario y antimonio provenientes de la deflagración de un cartucho, cuando se ha disparado un arma de fuego (4,8,9).

CAPITULO I

CAPITULO I

GENERALIDADES

1. Espectroscopía

1.1 Teoría de la Absorción Atómica.

El análisis cuantitativo por absorción atómica se basa en la medida de la radiación electromagnética absorbida por átomos del elemento a cuantificar.

El átomo está constituido por un núcleo rodeado por electrones que están directamente relacionados con el núcleo atómico y que juntamente con él, da una estructura orbital, que es única para cada elemento. Estos electrones se encuentran distribuidos en los orbitales ($1s, 2s, 2p, \dots$), la configuración más estable y de más bajo contenido energético, es conocida como estado fundamental, siendo esta la configuración orbital normal para el átomo. Cuando el átomo absorbe energía, un electrón de algún orbital puede ser promovido a un orbital de mayor energía, es decir, a un orbital más alejado del núcleo y pasar al estado excitado. Como este estado es inestable, el electrón retornará a su orbital fundamental, de manera espontánea, denominado orbital inicial, emitiendo energía. De esta forma, la energía absorbida involucra la absorbancia y el decaimiento o retorno al estado basal (espectroscopía de emisión) ver figura A. El espectro de absorción y de emisión de un elemento como átomo neutro consta de una serie de líneas bien definidas por su longitud de onda y su energía. Estas líneas provienen de las

diferentes transiciones de electrones. La longitud de la energía absorbida o emitida es directamente proporcional a la transición electrónica que se efectúa.

Como cada elemento posee un número de electrones únicos y una distribución electrónica también única, el espectro de emisión o de absorción es único para cada elemento; estas longitudes de onda en absorción atómica se conocen como líneas de resonancia.

La cuantificación de la energía absorbida o emitida, puede ser medida y usada para propósitos analíticos. Un requerimiento importante para el proceso de absorción atómica es que los átomos presentes en la muestra se encuentren en el estado basal.

1.2 Teoría Cuantitativa por Absorción Atómica.

El análisis cuantitativo se basa en el conocimiento de la cantidad de energía absorbida y su relación directa con la concentración del elemento a cuantificar.

La radiación que proviene de la fuente con una intensidad (I_0), es dirigida hacia el horno de grafito que contiene átomos en el estado basal, la radiación que emerge (I), se ve disminuida en función de la concentración o cantidad de átomos presentes en la muestra. Esta radiación (I), pasa a través del monocromador y finalmente llega al detector donde es medida. Ver figura B.

El análisis cuantitativo se determina mediante la variación de $(I_0 - I)$, empleando los siguientes términos para definirla y cuantificarla.

Transmitancia: es definida como la razón de la intensidad final a la intensidad inicial.

$$T = I/I_0$$

La transmitancia es una indicación de la fracción de la luz inicial que pasa a través del horno de grafito para incidir en el detector.

Porcentaje de transmitancia es simplemente la transmitancia expresada en términos de porcentaje.

$$T = 100 \times I/I_0$$

Se define como:

El porcentaje de absorción es el complemento del porcentaje de transmisión y se define el porcentaje de luz o radiación inicial que es absorbida en el horno de grafito.

$$\% A = 100 - \% T$$

La absorbancia es puramente expresión matemática.

$$A = \log I_0/I$$

Absorbancia es el término más conveniente para caracterizar la absorción de la radiación electromagnética en la espectroscopía de absorción, puesto que esta cantidad guarda una relación lineal con la concentración. La ley de Lambert Beer define esta relación.

$$A = abc$$

En donde a = coeficiente de absorción, es una constante para un mismo elemento, b = longitud de la celda y c = concentración de las especies absorbentes (átomos del elemento a cuantificar). De una manera simple nos relaciona directamente la absorbancia, con la concentración de las especies absorbentes para una serie de condiciones constantes en la manipulación de las muestras y en el equipo.

La aplicación práctica de esta relación consiste en determinar la absorbancia de una serie de soluciones patrón de concentración conocida (curva de calibración), construir una gráfica que nos relacione estas dos variables y en esta gráfica interpolar el valor de absorbancia de una muestra de concentración desconocida para obtener su valor. Ver figura C.

Después de que se ha elaborado la curva de calibración, se puede medir la absorbancia de soluciones de concentraciones desconocidas y leer su concentración directamente de la curva de calibración.

1.3 Absorción Atómica con Horno de Grafito.

La búsqueda de formas para mejorar la sensibilidad en absorción atómica, recientemente condujo al horno de grafito. Con este sistema de alta sensibilidad se puede cuantificar una gran variedad de elementos, en muestras de diversa naturaleza y en concentraciones mil veces más bajas que las detectadas con el uso de espectroscopía de absorción atómica con flama.

El horno de grafito es un sistema que no emplea flama ya que la energía requerida para la atomización es obtenida por una diferencia de potencial eléctrico aplicado a través de un tubo de

ESPECTROSCOPIA DE AA. CON HORNO DE GRAFITO

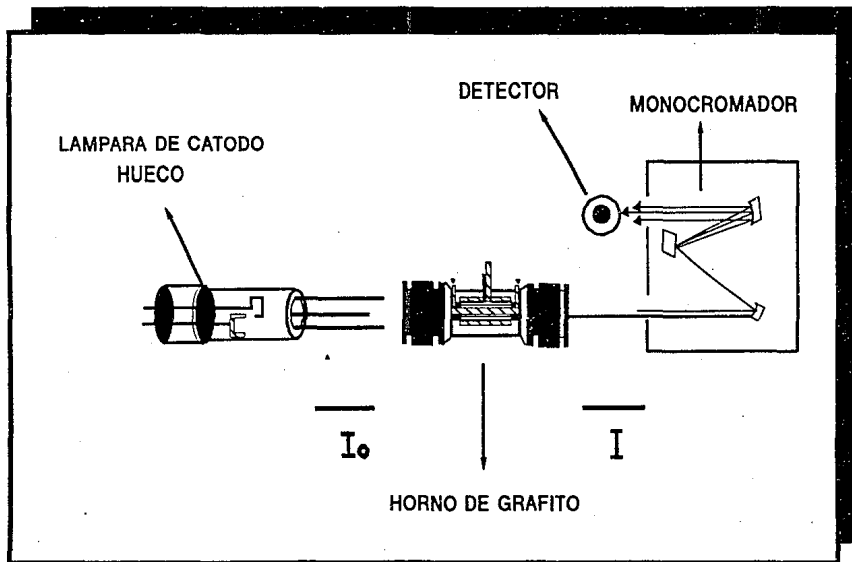


FIGURA B.

CURVA DE CALIBRACION

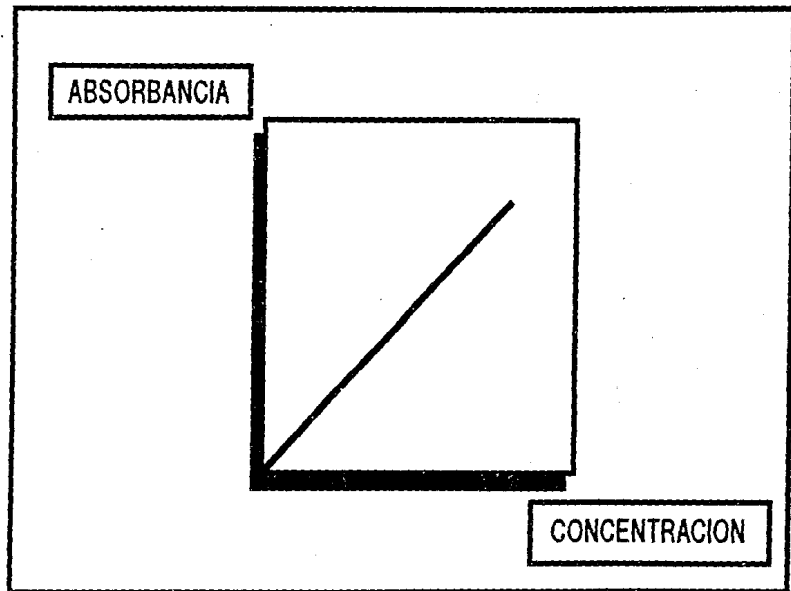


FIGURA C.

grafito dentro del cual se ha colocado la muestra. El horno está alineado en el área de la muestra del espectrofotómetro, de tal forma que la radiación monocromática característica del elemento a determinar cuantitativamente, se obtiene de una lámpara de cátodo hueco, que pasa a través del tubo de grafito canalizando la radiación ópticamente, de esta forma el vapor atómico generado por la muestra absorbe la radiación proporcionando lecturas de absorbancia.

La extrema sensibilidad de la técnica de absorción atómica con horno de grafito la convierte en ideal para el análisis o estudios en el rango de ultra trazas, además de que requiere pocos microlitros de la muestra para cuantificar un elemento, en algunos casos se puede analizar directamente muestras sólidas sin ningún tratamiento previo.

La diferencia básica en la técnica de atomización entre el horno y la flama, es la diferencia en la respuesta de la absorción. La señal de absorbancia en absorción atómica con flama proviene de un estado estacionario que se alcanza cuando la muestra es aspirada a una velocidad constante hasta que la población de átomos se mantiene constante y la lectura de absorbancia no varíe; en comparación con la señal de absorbancia con horno de grafito, que proviene de la inyección de una alícuota de unos cuantos microlitros que se introducen al tubo de grafito y que es totalmente consumido hasta llegar a la fase de atomización en unos cuantos segundos, produciendo una señal de absorbancia de naturaleza pasajera; por esta razón, el horno de grafito cuenta con un sistema de registro automatizado para prevenir la pérdida

de la información, por lo que la gráfica o señal proporcionada, relaciona la altura o el área bajo el pico con la concentración de la solución patrón. La altura de la señal es independiente del volumen empleado, dado que solo depende del peso total del análisis contenido en el volumen depositado dentro del tubo del horno. Ver figura D.

Debido a que la señal de absorbancia en este sistema depende directamente del peso del análisis es necesario definir la sensibilidad:

La sensibilidad se define en absorción atómica como la concentración a masa del análisis necesario para producir una señal con un valor de transmitancia de 0.99 o su equivalente en absorbancia de 0.0044.

El límite de detección se define como la cantidad o concentración del análisis necesario para producir una señal tres veces más grande que la señal del ruido de un blanco y es posible expresarlo en unidades de concentración, cuando esta bien definido el volumen empleado, (10).

1.4 Sistema del Horno de Grafito.

En la figura E, se muestra un esquema del horno de grafito. El tubo de grafito que esta alineado en el paso óptico del espectroscopio, esta abierto en sus dos extremos, con un pequeño orificio en el centro a través del cual se introduce la muestra. El tubo es sostenido por dos anillos grandes de grafito, los cuales proporcionan el contacto eléctrico (electrodos). El tubo de

ABSORCION ATOMICA CON HORNO DE GRAFITO

DEPENDENCIA DE LA ALTURA DE PICO CON EL PESO DEL ANALITO.

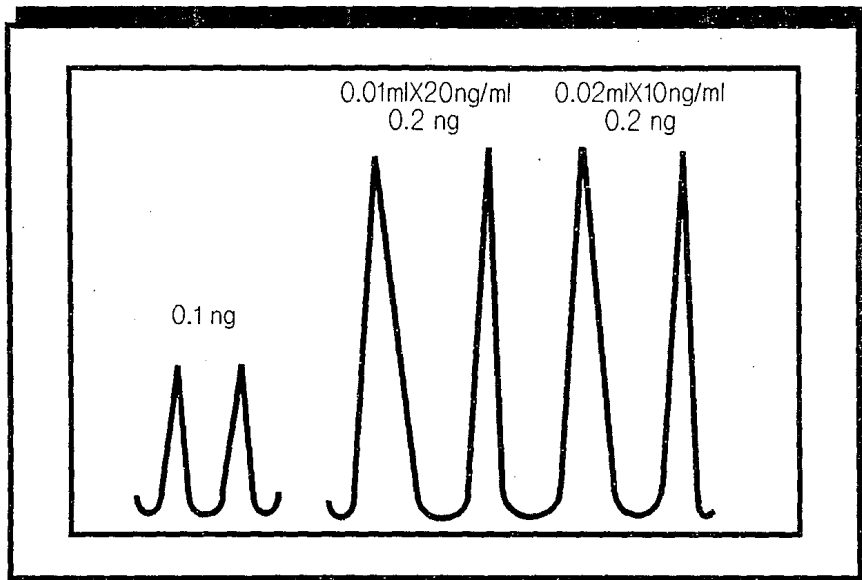


FIGURA D.

SISTEMA DEL HORNO DE GRAFITO

- 1 VENTANA DE CUARZO
- 2 SALIDA DE GAS
- 3 TUBO DE GRAFITO
- 4 ELECTRODO DE GRAFITO
- 5 ENTRADA DE GAS
- 6 AGUA DE ENFRIAMIENTO
- 7 ENTRADA DE GAS

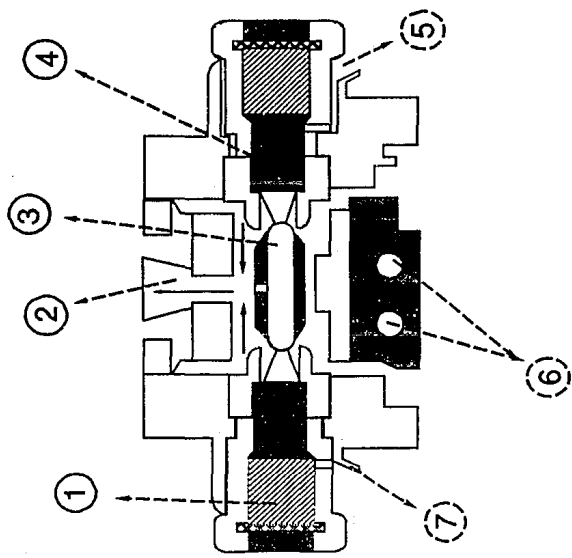


FIGURA E

grafito actúa como resistencia en el circuito eléctrico, cuando se aplica un voltaje al tubo, la corriente que fluye provocará un incremento de la temperatura.

Controlando la corriente que fluye se regula la temperatura hasta un máximo de 3000°C. El sistema de grafito está rodeado por un sistema de enfriamiento que emplea agua fría permitiendo así que la temperatura externa del horno disminuya después de la atomización, para posteriormente colocar la siguiente muestra.

Para prevenir la oxidación del tubo de grafito dentro del horno, circula un gas inerte durante todo el proceso de atomización.

EL horno de grafito permite un calentamiento de la muestra, en una secuencia programada de temperatura y tiempo, dependiendo del cambio que se desee producir, el procedimiento usual de control de tiempo y temperatura permite eliminar la matriz y atomizar el análisis. Después de colocar la muestra en el tubo de grafito, este se calienta a 100°C para secar la muestra, posteriormente la temperatura se incrementa para carbonizar la matriz de la muestra, este proceso de carbonización y preatomización se lleva a cabo antes de llegar a los 1000°C, de esta forma las interferencias químicas se pueden reducir tratando de volatilizar tanto como sea posible la matriz. Por último, la muestra se calienta rápidamente hasta 2500°C, para atomizar el análisis y obtener la señal de absorbancia. Ver figura F. (10,11).

PERFIL DE TEMPERATURA DEL HORNO DE GRAFITO

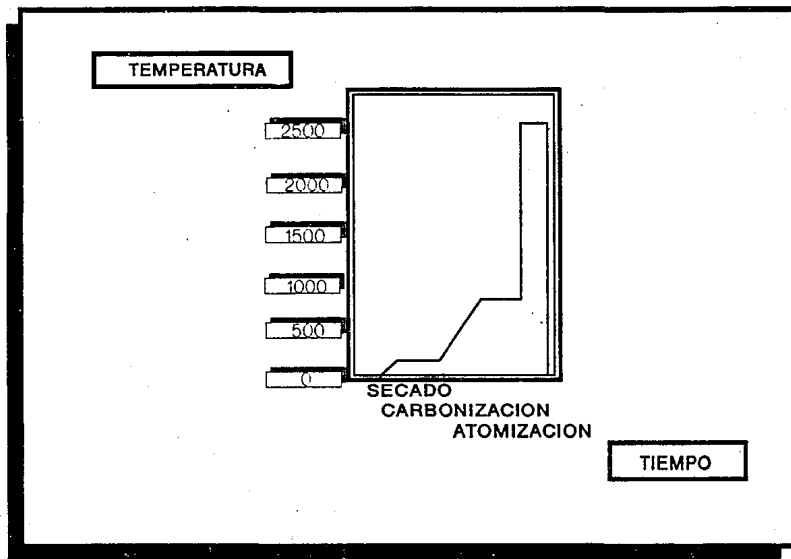


FIGURA F.

1.5 Principales Constituyentes Físicos y Químicos de los Cartuchos y de la Pólvora.

La unidad de munición para los diferentes tipos de armas que se consideran a continuación en este trabajo, es el cartucho, (ver figura G), el cual consta de:

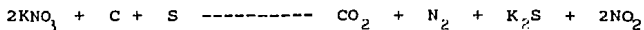
- a) Casquillo
- b) Carga (pólvora)
- c) Fulminante (explosivos iniciadores)
- d) Bala

CASQUILLO: puede ser de diferentes tipos de metal como el bronce, cobre, acero, papel y metal como es el caso de los cartuchos para escopeta.

CARGA: pólvora negra y sin humo. La industria de los explosivos comerciales tienen sus raíces documentadas en el salitre o nitro. No fue sino después de 1242 cuando el fraile inglés Roger Bacon, publicó una fórmula para la pólvora negra, en donde este producto fue considerado como un agente explosivo.

La pólvora negra es una mezcla mecánica comprimida y granulada, constituida químicamente de nitrato de potasio (salitre), carbón vegetal y azufre, (12).

Cuando se lleva a cabo la combustión de la pólvora se tiene la siguiente reacción química:



CARTUCHO (A) PARA PISTOLA AUTOMÁTICA
CARTUCHO (B) PARA REVOLVER

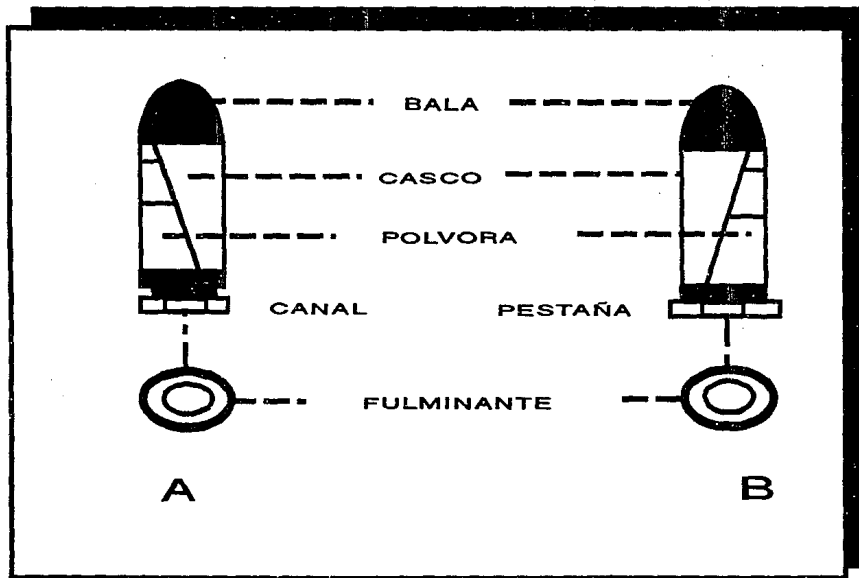


FIGURA G.

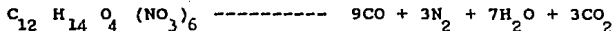
Esta reacción representa una combustión completa en condiciones ideales. Cuando ocurre la explosión al disparar un arma de fuego, una reacción más compleja se lleva a cabo. Sustancias tales como K CO, H S, KSCN, KNO y otros compuestos se producen después de la explosión.

La pólvora sin humo esta constituida por un medio de propulsión denominada pólvora pura de nitrato de celulosa o pólvora de nitroglicerina. Con el fin de reducir ciertas reacciones indeseables, se agregan compuestos orgánicos e inorgánicos como estabilizadores que ayudan a la combustión de la pólvora y minimizan los efectos corrosivos sobre el metal del arma de fuego. Algunas de las sustancias orgánicas más usadas son: Vaselina, nitrobenzeno, alcanfor, grafito, etc.

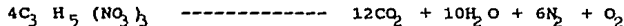
Entre los compuestos inorgánicos más comunes estan los nitratos de bario y potasio, dicromatos, oxálatos, bicarbonatos, etc.

Las reacciones químicas de la combustión del nitrato de celulosa y del nitrato de glicerol en un espacio abierto es el siguiente:

Nitrato de Celulosa



Nitrato de Glicerol



Estas reacciones representan una descomposición ideal.

Fulminante: se define como el ingrediente principal de un explosivo normal como lo es el estifnato de plomo.

En el grupo de las materias iniciadoras se encuentran los explosivos o mezclas de explosivos que detonan por acciones mecánicas o caloríficas, provocando de esta manera la detonación de otros explosivos. Se emplean en diferentes formas: Como cargas de iniciación, las cuales se inflaman por fricción y sirven para la inflamación de los medios de tiro, siendo fundamental para su eficiencia la formación de llama en forma de dardo, mientras que como cargas de detonación, estas se usan especialmente en cargas de cebo para la iniciación de las materias explosivas, actúan por la presión alcanzada por el gas durante la explosión y por su poder rompedor.

Normalmente, las cargas de iniciación están formadas por mezclas, mientras que las de detonación, en la mayoría de los casos, suelen ser de naturaleza uniforme. A las materias fulminantes se les exige para su empleo una elevada estabilidad de almacenaje, excluyendo así las materias que reaccionan entre sí.

Los componentes más importantes de los fulminantes de iniciación mecánica o de los destinados a transmitir la detonación son el fulminato de mercurio y el nitruro de plomo. Actualmente, han alcanzado importancia como iniciadores otros explosivos, tales como el trinitrorresorcinato de plomo y el tetraceno.

Los elementos de primera importancia son el bario, el antimonio y el plomo. El bario es usado en la composición del cebador como un agente oxidante, aunque pueden emplearse otros oxidantes, como el peróxido de hidrógeno. El antimonio es usado

como combustible y como endurecedor del proyectil, sin ser el primer componente ni el único, dado que los cebadores contienen generalmente el sulfuro de antimonio, silicato de calcio y polvo de aluminio, pero recientemente se han introducido polvo de zirconio, magnesio y titanio.

El plomo es el mayor componente del cebador usado como combustible, de ignición y detonador. Además es también el primer elemento en el proyectil (13).

EL material sensibilizador puede ser tetracina, TNT (trinitrotolueno), PETEN (pentaeritrato tetranitrato).

Los materiales abrasivos no son usados en el fulminante (centro de ignición), pero son usados en el aro o borde de fuego del casquillo, este material es usualmente polvo de vidrio.

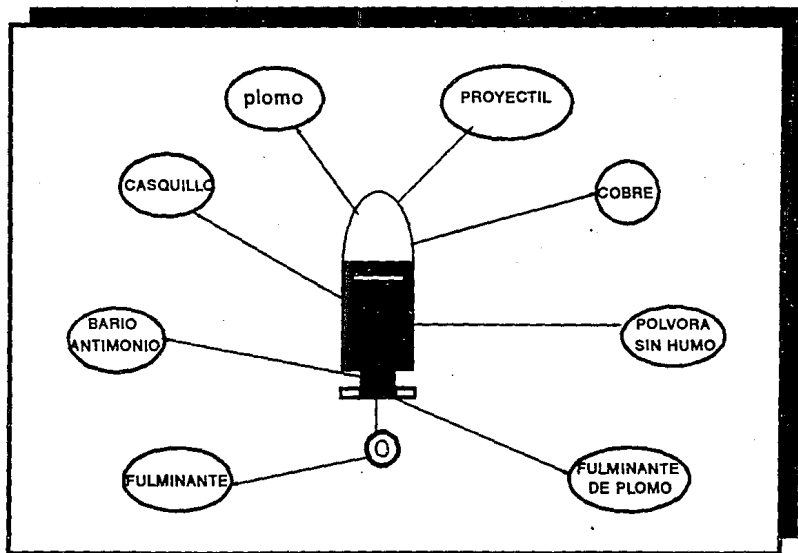
Proyectil: Projectiles pueden ser tanto balas como perdigones con una forma, peso, calibre, estructura y composición característica.

Las balas pueden ser redondas, puntiagudas y estan hechas solo de plomo u otro metal (rara vez) y cubiertas con una chaqueta o camisa.

Las balas de plomo ordinarias que son usadas en armas modernas son por lo general de calibre pequeño, aunque en armas antiguas las balas eran más grandes. Las balas encamisadas pueden ser de cualquier calibre, estan cubiertas con una hoja de metal delgada, la cual puede ser de cobre, bronce, níquel, acero, etc.

El poder de estas balas varía considerablemente ya que las balas encamisadas tienen una tendencia a rebotar o hacer explosión al

ESQUEMA DE UN PROYECTIL



contacto con una superficie dura, mientras que las balas de plomo sin recubrimiento se achatan o deforman completamente.

Algunas balas estan hechas para expandirse, haciendo ranura o incisión en la punta del proyectil (14).

1.6 Características Físicas de Algunos Tipos de Armas de Fuego.

La identificación de las armas es un campo muy amplio que requiere experiencia y adiestramiento, por lo que seria impropio hablar de algunas de estas, sin una completa descripción de todas ellas.

Los tipos de armas más frecuentemente usadas en crímenes, son pistolas y revolvers, particularmente en areas urbanas. Los rifles y escopetas son usados en menor extensión, pero sin embargo, aparecen en un número significativo de crímenes, su incidencia más alta en áreas rurales que en la ciudad y en pueblos. De esta forma las clases de evidencias que pueden aparecer en las investigaciones de armas de fuego incluyen sus propias armas, balas, cartuchos y residuos de pólvora esta última evidencia es una parte crítica para determinar si un sospechoso ha recientemente disparado un arma de fuego.

1.6.1 Pistolas

Pueden ser de un solo tiro o automáticas o autocargables de bolsillo, ver figura H. En pistolas de un solo tiro el disparador tiene que abrir la acción, después de cada disparo y expulsa de manera manual el casquillo para recargar con un nuevo

COMPONENTES DE UNA PISTOLA ESCUADRA

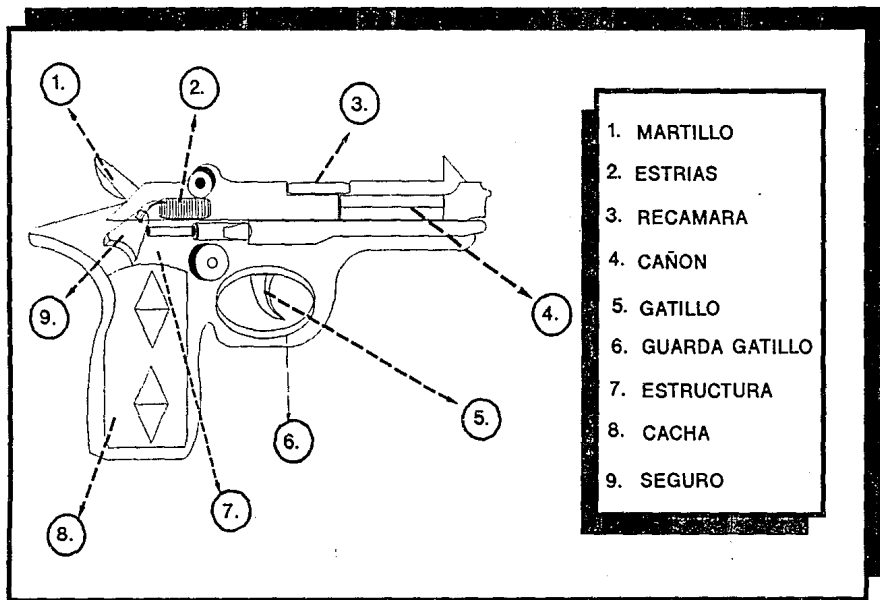


FIGURA H.

cartucho; hay pistolas de un solo tiro que de manera automática expulsan el casquillo ya usado.

Las pistolas autocargables, algunas veces llamadas semiautomáticas o erróneamente automáticas, hacen uso del culetazo y de la energía generada en la explosión para que expulse mecánicamente el casquillo usado y recargue la siguiente ronda; después de cada operación de recargado el martillo se deja usualmente en la posición de amartilleo lista para disparar.

1.6.2 Revolver

Un revólver es una pistola repetitiva de mano con un cilindro que lleva varios cartuchos y que mecánicamente gira para colocar cada bala en la posición de fuego o de disparo, cuando el arma esta amartillada.

Los revolveres pueden ser de acción sencilla o doble.

Un revolver de acción sencilla tiene que ser amartillado para cada disparo, jalando el martillo hacia atras en contra del resorte, ver figura I, hasta que se escuche el click (golpeo o claqueo), indicando que fue detenido por el mecanismo del gatillo. en el momento del disparo, el martillo es liberado por un jalón relativamente ligero en el gatillo.

En un revolver de doble acción las fases de amartillamiento y disparo son llevadas acabo por un simple y fuerte jalón del gatillo. La mayoría de los revolver de doble acción pueden ser disparados por acción simple o doble.

COMPONENTES DE UN REVOLVER

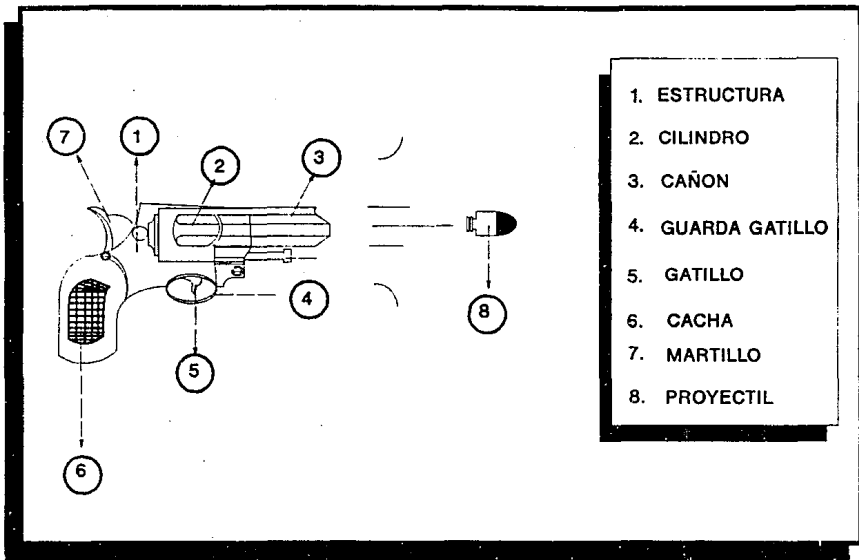


FIGURA I.

1.6.3 Rifles

Los rifles son llamados así por que sus cañones tienen forma de fusil; esto significa que así como los cañones son calibrados y rasmados al propio diámetro, las ranuras son cortadas en forma de espiral a través del largo del calibre, dejando su correspondiente espiral o rayado.

Cuando una bala es disparada esta es dirigida sobre el rayado provocando un giro muy rápido sobre la bala, brindándole estabilidad en el vuelo.

Fue la invención del rifle lo que hizo posible, el uso de los proyectiles largos y con punta; todos los rifles modernos así como las pistolas y revólveres tienen cañón de fúsil.

Tal como las pistolas, los rifles pueden ser disparados por una acción simple y repetitiva; los rifles repetitivos usan varios métodos para la sucesiva expulsión de los casquillos ya usados, para posteriormente ser recargados para la siguiente ronda. Incluyen palanca, perno y acción de bomba, mientras que los métodos automáticos usan la energía del culetazo o presión del gas para llevar a cabo la expulsión y la función de recargado.

1.6.4 Escopetas

Las escopetas usualmente disparan una carga de plomo en postas, en lugar de proyectiles simples y sus cañones no tienen forma de fusil. Las escopetas más comunes son las repetidoras de tipo bomba, semiautomáticas y escopetas autocargables. En tiempos pasados las escopetas más comunes eran las de tipo armazón roto,

en donde el cañón se abría hacia arriba para mostrar las recamaras dentro de las cuales son insertados los cartuchos manualmente. Las escopetas pueden ser un solo cañón o doble. Los cañones de las escopetas suelen tener una boca de diametro más pequeño que la del resto del calibre. Esto es llamado el obturador y es diseñado para mantener junto el patrón del disparo en las distancias, las escopetas de diferentes cañones pueden tener grados variantes de obturadores, (15,16).

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Día con día la impartición de justicia requiere de la prueba pericial sustentada por la investigación científica, que permita eliminar técnicas poco confiables e inespecíficas. Por esta razón, los diferentes inconvenientes en los métodos de análisis para llevar a cabo la identificación de los residuos provenientes por disparo de arma de fuego, ha creado la necesidad de introducir y estandarizar en México un método analítico sensible y específico basado en la espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito. Este es un método que no emplea flama, cuya extrema sensibilidad lo hace adecuado para análisis en el rango de ultratrazas, necesario para determinar y cuantificar residuos metálicos de plomo, bario y antimonio, provenientes de la deflagración de un cartucho por disparo de arma de fuego. Por otra parte, determinar quien ha hecho disparos con armas de fuego es un problema central dentro de las ciencias forenses, dado que aún no ha sido esclarecido totalmente. Todos los estudios y técnicas relacionados con este problema se han enfocado hacia la identificación de algún componente de la pólvora misma o de un producto de la deflagración, incluyendo a los componentes del explosivo iniciador.

Aunque en algunos países se utilizan determinadas concentraciones de residuos metálicos (plomo, bario y antimonio) para establecer la probabilidad de que una persona halla hecho un disparo por arma de fuego, este es un parámetro, que en México no puede tomarse en cuenta, dado que las concentraciones de dichos

elémentos dependen de multiples factores (número de disparos, manipulación del arma....), que aún no se ha investigado en las condiciones de nuestro país.

OBJETIVOS

Determinar los rangos de concentración de plomo, bario y antimonio de las manos de una persona que disparo un arma de fuego, mediante espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito.

Evaluar la concentración de plomo, bario y antimonio depositado en las manos de una persona que ha disparado un arma de fuego, con respecto al tiempo transcurrido desde el momento del disparo hasta la toma de la muestra.

Determinar la influencia de los diferentes tipos de calibres, sobre la cantidad de plomo, bario y antimonio depositado en las manos de una persona ha descargado un arma de fuego.

Validar la técnica de espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito para la cuantificación de plomo, bario y antimonio.

CAPITULO II

CAPITULO II

SECCION EXPERIMENTAL

2. Prueba de Rodizonato de Sodio.

2.1 Fundamento

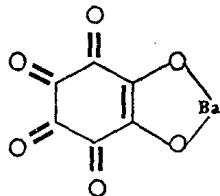
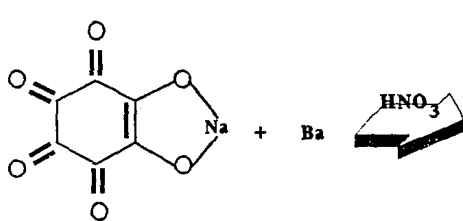
Esta prueba se fundamenta en la detección de residuos inorgánicos de plomo y bario, mediante una reacción química con desarrollo de color en donde la sal de rodizonato de sodio reacciona en medio ácido con el plomo y el bario, produciendo la formación de rodizonato de plomo y/o bario. Complejo insoluble de color rojo escarlata y rosa marrón respectivamente, que observados al microscopio aparecen como puntos de dichos colores.

2.2 Material

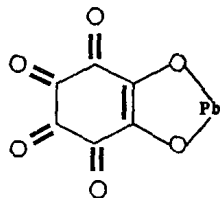
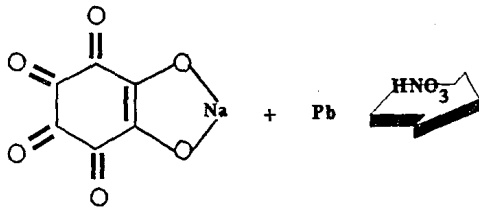
Vaso de precipitado	100 ml
Vaso de precipitado	50 ml
Matraz volumétrico	10 ml
Pipeta graduada	10 ml
Pipeta pasteur	
Varilla de vidrio	
Piseta	
Goteros	
Telas de algodón	2x2 cm
Portaobjetos	10x20 cm
Lampara	150 watts

2.3 Reacciones

REACCIONES CON RODIZONATO DE SODIO.



Rodizonato de Bario
Rosa Marrón



Rodizonato de Plomo
Rojo Escarlata

2.4 Reactivos

Solución de ácido nítrico	2 %
Solución buffer de tartratos a pH	2.79
Bitrato de sodio	1.96 g
Ac. tartárico	1.50 g
Agua destilada	100 ml
Solución de rodizonato de sodio	0.2 %

2.5 Equipo

Estereoscopio

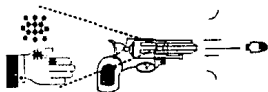
2.6 Armas Utilizadas

Revolver calibre .38 especial interarms

2.7 Limpieza del Material

El material usado se lavó con una solución de extran y se enjuago con agua desionizada, dejando posteriormente el material lavado en una solución de ácido nítrico al 5 % durante 48 horas. Despues de este tiempo el material se enjuago con agua desionizada dejando escurrir el material durante 30 min.

ANALISIS CON RODIZONATO DE SODIO



PARTICULAS DEPOSITADAS POR
DISPARO DE ARMA DE FUEGO



FRAGMENTO DE TELA DE ALGODON
DE APROXIMADAMENTE DE 2X2 cm.



LIMPIAR LAS ZONAS TÍPICAS DE MACULACION
FROTANDO LA PALMA Y EL DORSO DE LA MANO

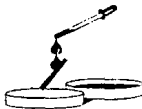


SE TOMAN LOS FRAGMENTOS DE TELA
YA HUMEDECIDOS CON GANTES
DESECHABLES

LOS FRAGMENTOS DE TELA SE
HUMEDECEN CON 1 O 2 GOTAS
DE AC. NITRICO AL 2 %



DESPUES DE HABER LLEVADO ACABO LA TOMA
DE LA MUESTRA LAS TELAS SE COLOCAN EN
SOBRES DEBIDAMENTE ROTULADOS



LAS MUESTRAS SE ACONDICIONAN PARA SU
ESTUDIO CUALITATIVO, PARA LLEVAR ACABO
LA REACCION CON EL RODIZONTO DE SODIO

OBSERVAR AL MICROSCOPIO

2.8 Recolección de los Residuos de Plomo y Bario de la Superficie de las Manos de una Persona.

El material usado para la recolección de las partículas provenientes del disparo, es un fragmento de tela de algodón sin apresto de aproximadamente 2x2cm. Los fragmentos de tela de algodón se colocan sobre una placa de vidrio limpia y libre de partículas y se humedece con 1 o 2 gotas de una solución de ácido nítrico al 2%. Posteriormente se toman los fragmentos de tela ya humedecidos, utilizando guantes desechables y se limpian las zonas típicas de maculación, frotando energicamente la palma y el dorso de la mano. Y la zona ubicada entre el dedo índice y pulgar de cada una de las manos.

Después de haber llevado acabó la toma de la muestra, las telas de algodón se colocan dentro de sobres debidamente rotulados con el nombre de la persona, día y hora en que realizó el disparo y el tiempo transcurrido desde el momento del disparo hasta la toma de la muestra.

La muestra recolectada de esta manera, esta acondicionada para su estudio cualitativo, con la reacción con rodizonato de sodio.

2.9 Reacción con el Rodizonato de Sodio

Los fragmentos de tela que se utilizaron para la recolección de partículas, son colocadas sobre una placa de vidrio de aproximadamente 10x20cm. A las telas ya colocadas sobre la placa, se les adiciona una o dos gotas de una solución amortiguadora de tartratos (pH 2.79).

Posteriormente se adicionan dos gotas de rodizonato de sodio al 0.2% sobre cada uno de los fragmentos de tela tratados con buffer.

Los fragmentos de tela previamente tratados se observan al microscopio con el objetivo 5X y 10X. La presencia de un punto rojo escarlata o rosa marrón indica reacción positiva para la presencia de plomo y bario respectivamente.

2.10 Análisis por Absorción Atómica con Horno de Grafito.

2.10.1 Fundamento.

El análisis cuantitativo por absorción atómica con horno de grafito, se basa en la medida de la radiación electromagnética absorbida por átomos a cuantificar.

2.10.2 Material

Tubos de ensayo	16x100
Vaso de precipitado	100 ml
Vaso de precipitado	250 ml
Matraz volumétrico	100 ml
Matraz volumétrico	1000 ml
Pipeta volumétrica	10 ml
Pipeta graduada	10 ml
Pipeta graduada	5 ml
Micropipeta eppendorf	100 ul
Recipientes de plástico	200 ml

Probeta graduada	100 ml
Puntas de plastico	
Cubetas de plastico	1 ml
Cubetas de vidrio	10 ml
Micropipeta scorex	200 ul
Gradilla	
Piseta	

2.10.3 Equipo

Espectroscopio de absorción atómica con horno de grafito, con corrector de fondo, automuestreador, monitor, varian spectr aa-20.

Impresora epson-lx 810.

Agitador mecánico fisher vortex.

Lampara de cátodo hueco para plomo, VARIAN, número de parte: 56-101029-00, con longitud de onda de 217.0, corriente de la lampara de 5 a 10 mA.

Lampara de cátodo hueco para bario, VARIAN, número de parte: 56-1004-00, con longitu de onda 553.6, corriente de la lampara de 10 a 20 mA.

Lampara de cátodo hueco para antimonio, VARIAN. con número de parte: 56-101002-00, con longitud de onda de 217.6, corriente de la lampara de 10 a 15 mA.

Tubos de grafito.

Bomba de agua para enfriamiento del horno.

2.10.4 Reactivos

Acido nítrico (Baker Analysed).

Solucion estandar de plomo (Sigma de México)	1000ppm
Solucion estandar de bario (Sigma de México)	1000ppm
Solucion estandar de antimonio (Sigma de México)	1000ppm
Gas argón (ultra puro)	99.999%

2.10.5 Cartuchos y Armas

Los siguientes cartuchos fueron empleados para la identificación de los residuos por disparo de arma de fuego.

Cartucho Aguila auto PMC, para pistola automática, calibre .45 escuadra.

Cartucho Aguila Lunger auto, para pistola automática, calibre 9mm.

Cartucho Aguila Special para revolver calibre .38, con detonador non-carr.

Cartucho Aguila 7.65mm, para pistolas automáticas calibre .32

Cartucho Aguila, para pistolas calibre .22

Las siguientes armas fueron empleadas en los disparos experimentales.

Runger mk-II U.S.A calibre .22 Long Rifle.

Brevent Gardone V.T.P perfecta 7.65mm pistola automática
Calibre .32.

Interarms, calibre .38 revolver special.

Browning calibre 9mm pistola automática.

Colts MK-IV/series 70, modelo Government calibre .45 pistola automática.

2.11 Preparación de Reactivos

Solución de ácido nítrico al 5% (v/v).

Solución de ácido nítrico al 2% (v/v).

Solución de ácido nítrico al 0.5% (v/v).

2.12 Preparación de Estándares de Plomo, Bario y Antimonio.

2.12.1 Curva de Calibración para Plomo

Se preparan cuatro soluciones de 100 ml que contengan 0.1, 1.0, 10 y 100 ppm de plomo a partir de una solución patrón de 1000 mcg/ml.

2.12.2 Curva de Calibración para Bario

Se preparan cuatro soluciones de 100 ml que contengan 0.1, 1.0, 10 y 100 ppm de bario a partir de una solución patrón de 1000 mcg/ml.

2.12.3 Curva de Calibración para Antimonio

Se preparan cinco soluciones de 100 ml que contengan 0.05, 0.1, 1.0, 10, y 100 ppm de antimonio a partir de una solución patrón 1000 mcg/ml.

2.13 Parametros de Operación del Instrumento

PARAMETROS DE OPERACION DEL INSTRUMENTO

PARA EL ANALISIS DE PLOMO

ETAPA No.	TEMPERATURA °C	TIEMPO (SEG)	FLUJO DE GAS (lt/min)	TIPO DE GAS	COMANDO DE LECTURA
1	85	5.0	3.0	Normal	No
2	95	40.0	3.0	Normal	No
3	120	10.0	3.0	Normal	No
4	200	5.0	3.0	Normal	No
5	200	1.0	3.0	Normal	No
6	600	2.0	0.0	Normal	No
7	2000	1.0	0.0	Normal	Si
8	2000	2.0	0.0	Normal	Si
9	2000	2.0	3.0	Normal	No

VOLUMEN DE INYECCION PARA PLOMO

SOLUCION
nci

BLANCO
nci

HNO3 0,5%
nci

BLANCO --- 30 10

ESTANDAR 1 5 25 10

ESTANDAR 2 10 20 10

ESTANDAR 3 25 5 10

MUESTRA 10 20 10

PARAMETROS DE OPERACION DEL INSTRUMENTO PARA EL ANALISIS DE BARIO

PARAMETROS DEL HORNO PROGRAMA PARA BARIO

ETAPA No.	TEMPERATURA °C	TIEMPO (seg)	FLUJO DE GAS (lit/min)	TIPO DE GAS	CONTROL DE LECTURA
1	85	5.0	3.0	Normal	No
2	95	40.0	3.0	Normal	No
3	120	10.0	3.0	Normal	No
4	1000	5.0	3.0	Normal	No
5	1000	1.0	3.0	Normal	No
6	1000	2.0		Normal	No
9	2500	2.0	3.0	Normal	No

7	2500	2.0	0.0	Normal	Si
8	2500	2.0	0.0	Normal	Si

VOLUMEN DE INYECCION PARA BARIO

SOLUCION
mcI

BLANCO
mcI

HNO3 0.5%
mcI

BLANCO

40

5

ESTANDAR 1

10

30

5

ESTANDAR 2

20

20

5

ESTANDAR 3

40

0

5

MUESTRA

10

30

5

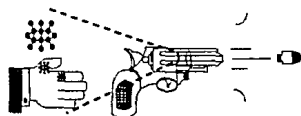
PARAMETROS DE OPERACION DEL INSTRUMENTO PARA EL ANALISIS DE ANTIMONIO

ETAPA No.	TEMPERATURA °C	TIEMPO (SEG)	FLUJO DE GAS (lt/min)	TIPO DE GAS	COMANDO DE LECTURA
1	85	5.0	3.0	Normal	No
2	95	40.0	3.0	Normal	No
3	120	10.0	3.0	Normal	No
4	700	5.0	3.0	Normal	No
5	700	1.0	3.0	Normal	No
6	700	2.0	0.0	Normal	No
7	2000	0.7	0.0	Normal	Si
8	2000	2.0	0.0	Normal	Si
9	2000	2.0	3.0	Normal	No

VOLUMEN DE INYECCION PARA ANTIMONIO

SOLUCION mcl	BLANCO mcl	HNO3 0.5% mcl	
BLANCO	30	10	
ESTANDAR 1	10	20	10
ESTANDAR 2	20	10	10
ESTANDAR 3	30	0	10
MUESTRA	10	20	10

ANALISIS POR ABSORCION ATOMICA CON HORNO DE GRAFITO



PARTICULAS DEPOSITADAS POR DISPARO DE
ARMA DE FUEGO



FRAGMENTO DE TELA DE ALGODON
DE APROXIMADAMENTE 2X2 cm



COLOCAR LAS MUESTRAS DENTRO DE
SOBRES DEBIDAMENTE ROTULADOS



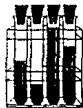
LIMPIAR LAS ZONAS TÍPICAS DE
MACULACION FROTANDO ENERGICAMENTE
LA PALMA Y EL DORSO DE LA MANO



TOMAR LOS FRAGMENTOS DE TELA
UTILIZANDO GANTES DESECHABLES



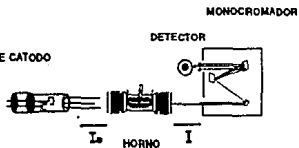
LOS FRAGMENTOS DE TELA SE
HUMEDECEN CON 1 O 2 GOTAS
DE AC. NITRICO AL 2%



LAS MUESTRAS SE ACONDICIONAN PARA
SU ESTUDIO CUANTITATIVO POR ESPECTROSCOPÍA
DE AA. CON HORNO DE GRAFITO



LAMPARA DE CATODO
HUECO



2.14 Recolección de los Residuos de Plomo, Bario y Antimonio Sobre las Manos de una Persona.

El material usado para la remoción de las partículas provenientes del disparo, es una tela de algodón sin apresto de aproximadamente 2x2 cm.

Los fragmentos de tela de algodón se colocan sobre una placa de vidrio limpia y libre de partículas.

Humedecer los fragmentos de tela de algodón con una o dos gotas de una solución de ácido nítrico al 2%.

Posteriormente se toman los fragmentos de tela humedecidos con guantes desechables y se limpian las zonas típicas de maculación (sobre la palma y dorso de la mano) y entre el dedo índice y pulgar de cada una de las manos.

Después de haber llevado acabó la limpieza, las telas de algodón son colocadas en sobres debidamente rotulados, con el nombre de la persona, día y hora en que realizó el disparo y el tiempo transcurrido desde el momento del disparo hasta la toma de la muestra.

La muestra recolectada de esta manera, esta acondicionada para la cuantificación de plomo, bario y antimonio por espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito.

2.15 Análisis por Absorción Atómica con Horno de Grafito.

Las muestras de tela colectadas de las manos de personas que realizarón disparos fuerón tratadas de la siguiente manera.

Las muestras de tela fuerón colocadas en tubos de ensayo de

16x100, posteriormente se les adicionarán a los tubos 2 ml de una solución de ácido nítrico al 2% y se agitarán vigorosamente durante 30 segundos. De la solución final se toman 0.1 ml y se adicionan 0.9 ml de una solución de ácido nítrico al 2%, la dilución hecha es colocada en una cubeta de plástico de 1 ml y se colocaron en el automuestreador del equipo, obteniéndose las bandas de absorbancia y concentración directamente para los elementos de plomo y bario.

Para las muestras de antimonio estas se colocarán directamente de la solución concentrada, sin hacer dilución y se leyerón, obteniéndose la concentración de antimonio.

2.16 Cálculos

Mediante la siguiente fórmula se cálculo la concentración en ppm de plomo, bario y antimonio:

$$\text{ppm (x)} = \frac{\text{ng obtenidos}}{\text{mcl de la muestra de inyección}}$$



CAPITULO III

VALIDACION DEL METODO ANALITICO.

a) Precisión

Para conocer la precisión del método se efectuó la evaluación estadística del mismo, con los resultados obtenidos de diez determinaciones.

Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Pb ppa Conocida (Y)	Pb ppa Recuperados	% Recobro (Y)
0.1	0.0942	94.2
0.1	0.0937	93.7
0.1	0.0957	95.7
0.1	0.0948	94.8
0.1	0.0999	99.9
0.1	0.0967	96.7
0.1	0.0932	93.2
0.1	0.0941	94.1
0.1	0.983	96.3
0.1	0.0951	95.1

PRECISION

$$\sum Y = 953.7$$

$$\bar{Y} = 95.37$$

$$\sum Y^2 = 90988.51$$

$$S = 1.947$$

$$S^2 = 3.793$$

$$\sigma^2 = 2 \% \text{ Teorico}$$

HIPOTESIS

$$H_0 = \sigma^2 < 2 \%$$

$$H_1 = \sigma^2 \geq 2 \%$$

χ^2 CALCULADA

$$\chi^2 = 8.5352$$

$$\chi^2 \text{ CALCULADA} < \chi^2 \text{ TEORICO}$$

8.5352

<

19.00

Se Cumple la Hipótesis por lo Tanto el Método es Repetible.

VALIDACION DEL METODO ANALITICO

b) REPRODUCIBILIDAD

La evaluación de la reproducibilidad del método, se llevo a cabo por dos analistas en dos días diferentes mediante cinco determinaciones por día y por analista.

Los resultados se presentan en la tabla siguiente:

	5 Recorro	5 Recorro	
	Día 1	Día 2	
ANALISTA 1	108.5	106.4	
	113.1	102.2	
	109.6	105.1	
	101.5	104.8	
	102.2	103.2	1064.5
	542.9	521.7	
ANALISTA 2	101.6	102.6	
	105.5	107.3	
	104.8	101.2	
	105.2	103.1	1031.0
	95.2	101.5	
	510.3	520.7	2095.6
	1053.2	1042.4	

REPRODUCIBILIDAD

$$\bar{Y} = 2095.60$$

$$s^2 = 104.78$$

$$\sum Y^2 = 219899.08$$

$$\frac{Y_{i..}^2}{bc} = 219633.42$$

$$\frac{Y_{j..}^2}{ac} = 219582.80$$

$$\frac{Y_{...}^2}{abc} = 219576.97$$

$$\frac{Y_{ij.}^2}{c} = 219689.18$$

$$\sum Y_{ijk}^2 = 219899.08$$

$$\frac{MC A}{-----} = 2.024$$

MC D(j)

$$\frac{MC D}{-----} = 2.124$$

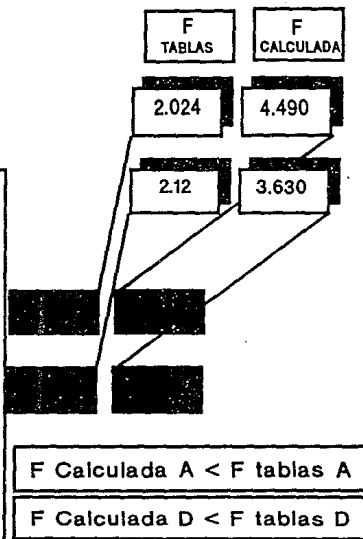
MC Ek(ij)

F CAL A < F TAB A

F CAL D < F TAB D

ANAVEVA

FUENTE DE VARIACION	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	MEDIA DE CUADRADOS
ANALISTA 1 A1	$2-1=2$	56.45	56.45
DIA Dj(i)	$(2-1)2=2$	55.76	27.88
ERROR Eij (k)	$(2)(2)(5-1)=16$	209.9	13.11



Se Concluye que el Método es Reproducible dado que no Existe Efecto por Analista ni por día.

c) Linealidad

Para conocer la Linealidad del método se efectuó la evaluación estadística del mismo, con los resultados obtenidos de doce determinaciones.

Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

$\% \text{ P.P. Conocida}$ (1)	$\% \text{ Recobro}$ (2)
0.1	0.0827
0.1	0.1125
0.1	0.1044
0.2	0.2141
0.2	0.1953
0.2	0.3359
0.3	0.4590
0.4	1.4464
0.4	0.4769
0.5	0.5328
0.5	0.5160
0.5	0.5359

LINEARIDAD

$$\sum X = 953.7$$

$$\bar{X} = 95.37$$

$$\sum X^2 = 90988.51$$

$$SX = 1.947$$

$$S^2 = 3.793$$

$$\sum Y = 3.85$$

$$\sum Y^2 = 1.61$$

$$\sum XY = 1.48$$

$$m = 1.1071$$

$$b = -0.0109$$

$$r = 0.9913$$

$$SY/X = 0.0334$$

$$\hat{A}_{SY/X} = 0.03658$$

INFERENCIA PARA b

$$H_0 = b = 0$$

$$H_1 = b_0 \neq 0$$

$$T_{cal} = -0.4812$$

$$T_{tab} = (g.l = n-1; \alpha 0.05) \quad T_{tab} = 2.201$$

Se Cumple la Hipótesis por lo Tanto el Método
Tiene una Ordenada al Origen.

LINEARIDAD

INFERENCIA PARA m

HIPOTESIS

$$H_0 = m = 1$$

$$H_1 = m \neq 1$$

$$T_{\text{cal}} = 1.7139$$

$$T_{\text{tab}} = (g.l = n-1; \alpha 0.05)$$

$$T_{\text{tab}} = 2.201$$

T CALCULADA

$$T_{\text{cal}} = 1.7139$$

$$T_{\text{CALCULADA}} < T_{\text{TEORICO}}$$

1.7139

<

2.201

Se Cumple la Hipótesis por lo Tanto el Método
Presenta una Pendiente Igual a Uno.

VALIDACION DEL METODO ANALITICO

d) Exactitud

Para conocer la Exactitud del método se efectuó la evaluación estadística del mismo, con los resultados obtenidos de doce determinaciones.

Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Pb ppm Conocida (X)	Pb ppm Recuperados	N. Numero (Y)
0.1	0.0827	82.70
0.1	0.1125	112.50
0.1	0.1344	134.40
0.2	0.2141	214.20
0.2	0.1953	195.20
0.2	0.1890	189.00
0.4	0.4690	469.00
0.4	0.4460	446.00
0.4	0.4760	476.00
0.5	0.5320	532.00
0.5	0.5160	516.00
0.5	0.5190	519.00

EXACTITUD

$$\bar{x} = 105.30$$

$$SX = 10.00$$

$$C.V = 9.0028$$

HIPOTESIS

$$H_0 = \mu = 100$$

$$H_1 = \mu \neq 100$$

T CALCULADA

$$T = 8.5352$$

T CALCULADA < T TEORICO

1.8359

<

2.201


Se Cumple la Hipótesis por lo Tanto el Método es Exacto.

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN FORMA EXPERIMENTAL MEDIANTE UN ANALISIS DE VARIANZA

a) Efecto de la Concentración de Plomo Sobre las Manos de una Persona que Dispara, en Relación a las que no Dispararán.

FUENTE DE VARIACION	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	MEDIA DE CUADRADOS
ENTRE GRUPOS	3	119.5714	38.8571
CON LOS GRUPOS	408	1701.9066	4.1713
TOTAL	411	1821.4779	-----

F TABLAS	F CALCULADA
9.555	0.000



SI $F_{Cal} < 0.05$ si hay Diferencia Significativa.

SI $F_{Cal} > 0.05$ no hay Diferencia Significativa.

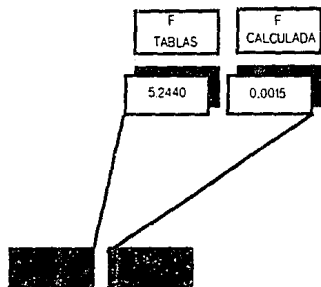
CONCENTRACION MEDIA Y DESVIACION ESTANDAR PARA PLOMO.

PLOMO							
GRUPO PERSONAS	No.	MEDIA \bar{X}	DESVIACION ESTANDAR	ERROR ESTANDAR	CONFIANZA DEL 95%	MINIMO	MAXIMO
MUJER QUE HIZO DESARDO	179	1.3165	1.4927	0.1116	1.1359 - 1.5762	0.0560	7.9120
MUJER QUE NO HIZO DESARDO	27	1.6770	2.5916	0.4987	0.6518 - 2.7022	0.1130	9.7430
HOMBR QUE HIZO DESARDO	179	2.4984	2.3642	0.1767	2.1497 - 2.8471	0.1220	9.9710
HOMBR QUE NO HIZO DESARDO	27	1.6908	2.2846	0.4397	0.7870 - 2.5945	0.1060	9.3830
TOTAL	412						

Como se puede observar si existe una diferencia estadísticamente entre la concentración promedio de plomo depositado sobre las manos de personas que realizaron delitos con respecto a la concentración promedio hallada sobre las manos de personas que no dispararon.

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE BARIO SOBRE LAS MANOS DE PERSONAS QUE DISPARARON, EN RELACION A LAS PERSONAS QUE NO DISPARARON.

FUENTE DE VARIACION	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	MEDIA DE CUADRADOS
ENTRE GRUPOS	3	40.925	13.6417
CON LOS GRUPOS	408	1061.260	2.6011
TOTAL	411	1102.185	-----



Si $F_{Cal} < 0.05$ si hay Diferencia Significativa

Si $F_{Cal} > 0.05$ no hay Diferencia Significativa

CONCENTRACION MEDIA Y DESVIACION ESTANDAR PARA BARIO.

BARIO

GRUPO PERSONAS	N	EDAD	RELACION BARRIO	ERR BARRIO	COEFICIENTE DE VAR	VAR	ALTO
LIB. DE VAR KUPES	179	0.8655	1.0664	0.0797	0.7082 - 1.0228	0.0540	9.4080
MAN. DE VAR KUPES	27	1.7774	3.0614	0.5892	0.5664 - 2.9884	0.0240	9.999
LIB. DE VAR KUPES	179	1.3638	1.5433	0.1153	1.3662 - 1.5915	0.0500	9.7980
MAN. DE VAR KUPES	27	1.7127	2.7121	0.5219	0.6398 - 2.7855	0.0000	9.9999
TOTAL							

En la tabla se puede apreciar que los valores de concentración media encontrados sobre las manos de personas que no dispararon, no presentan una diferencia significativa en relación a la concentración promedio obtenida sobre las manos de las personas que sí dispararon.

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE ANTIMONIO SOBRE LAS MANOS DE PERSONAS QUE DISPARARON EN RELACION A LAS PERSONAS QUE NO DISPARARON.

FUENTE DE VARIACION	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	MEDIA DE CUADRADOS
ENTRE GRUPOS	3	0.3166	0.1055
CON LOS GRUPOS	408	4.2525	0.0104
TOTAL	411	4.5691	-----

F TABLAS	F CALCULADA
10.120	0.000

Si $F_{Cal} < 0.05$ si hay Diferencia Significativa.

Si $F_{Cal} > 0.05$ no hay Diferencia Significativa.

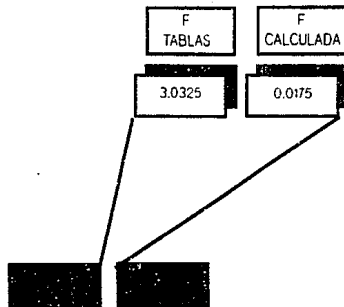
CONCENTRACION MEDIA Y DESVIACION ESTANDAR PARA ANTIMONIO.

ANTIMONIO							
GRUPO PERSONAS	No.	MEDIA 00	DESVIACION ESTANDAR	ERROR ESTANDAR	CONFIANZA DEL 95%	MINIMO	MAXIMO
MUESTRAS DE ANTIO DESPUS	179	0.0424	0.0838	0.0063	0.0300 - 0.0547	0.0000	0.7070
MUJOS DEL QUE NO DESPUS	27	0.0012	0.0060	0.0011	-0.0012 - 0.0035	0.0000	0.0310
MUESTRAS DE MCO DESPUS	179	0.0819	0.1299	0.0097	0.0627 - 0.1011	0.0000	0.9810
MUJOS DEL QUE NO DESPUS	27	0.0003	0.0015	0.0003	-0.0003 - 0.0009	0.0000	0.0080
TOTAL	412						

Como se puede observar si existe una diferencia estadística entre la concentración promedio de antimonio depositado sobre las manos de personas que realizaron trabajos con respecto a la concentración promedio hallada sobre las manos de personas que no dispararon.

INFLUENCIA DEL TIEMPO SOBRE LA CONCENTRACION PROMEDIO DE ANTIMONIO DEPOSITADOS SOBRE LAS MANOS DE PERSONAS, DESDE EL MOMENTO DEL DISPARO HASTA LA TOMA DE LA MUESTRA.

FUENTE DE VARIACION	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	MEDIA DE CUADRADOS
ENTRE GRUPOS	4	0.1322	0.0331
CON LOS GRUPOS	407	4.4369	-----
TOTAL	411	4.5691	-----



Si $F_{Cal} < 0.05$ si hay Diferencia Significativa.

Si $F_{Cal} > 0.05$ no hay Diferencia Significativa.

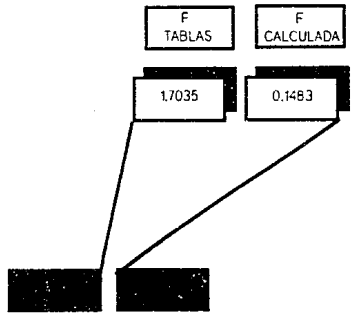
CONCENTRACION PROMEDIO DE ANTIMONIO CON RESPECTO AL TIEMPO.

GRUPO DE PERSONAS	No.	MEDIA (X)	DESVIACION ESTANDAR	ERROR	CONFIANZA DEL 95%	MINIMO	MAXIMO
0 HORAS	328	0.0629	0.1160	0.0064	0.0503 - 0.0755	0.0	0.9810
2 HORAS	32	0.0243	0.0233	0.0041	0.0159 - 0.0327	0.001	0.091
4 HORAS	28	0.0250	0.0250	0.0047	0.0153 - 0.0347	0.001	0.044
6 HORAS	12	0.0139	0.0157	0.0045	0.0039 - 0.0239	0.001	0.094
24 HORAS	12	0.0	0.0	0.0	0.0 - 0.0	0.0	0.0
TOTAL	412						

Como se puede observar si hay diferencia significativa entre los grupos estudiados, es decir, la presencia de antimonio depositados sobre las manos por efecto de disparo de arma de fuego, se va perdiendo conforme aumenta el tiempo.

INFLUENCIA DEL TIEMPO SOBRE LA CONCENTRACION PROMEDIO DE BARIO DEPOSITADOS SOBRE LAS MANOS DE PERSONAS DESDE EL MOMENTO DEL DISPARO HASTA LA TOMA DE LA MUESTRA.

FUENTE DE VARIACION	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	MEDIA DE CUADRADOS
ENTRE GRUPOS	4	18.1486	4.5372
CON LOS GRUPOS	407	1084.0367	2.6635
TOTAL	411	1102.1853	----



Si $F_{Cal} < 0.05$ si hay Diferencia Significativa.

Si $F_{Cal} > 0.05$ no hay Diferencia Significativa.

INFLUENCIA DEL TIEMPO SOBRE LA CONCENTRACION DE BARIO.

GRUPO DE PERSONAS	No.	MEDIA (X)	DESVIACION ESTANDAR	ERROR	CONFIANZA DEL 95%	MINIMO	MAXIMO
0 HORAS	328	1.2834	1.7790	0.9824	1.0902 - 1.4787	0.000	9.999
2 HORAS	32	1.1852	1.1596	0.2050	0.7471 - 1.5833	0.2780	4.599
4 HORAS	28	0.7797	0.4724	0.0893	0.5985 - 0.9829	0.240	1.812
6 HORAS	12	0.3728	0.2698	0.0778	0.2015 - 0.5442	0.088	1.136
24 HORAS	12	0.7280	0.2398	0.0892	0.5787 - 0.8803	0.373	1.083
TOTAL	412						

Como se puede observar el bario disminuye conforme aumenta el tiempo, apreciándose claramente el comportamiento hasta las 6 horas, por otro lado a las 24 horas ya no se observa una diferencia significativa entre el bario proveniente por disparo con arma de fuego y el hallado en el medio ambiente.

EFFECTO DE LA CANTIDAD DE PARTICULAS DE PLOMO DEPOSITADAS
 SOBRE LAS MANOS DE UNA PERSONA, EN RELACION AL TIPO DE
 CALIBRE.

FUENTE DE VARIACION	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	MEDIA DE CUADRADOS
ENTRE GRUPOS	6	168.704	28.1175
CON LOS GRUPOS	405	1652.000	4.0809
TOTAL	411	1820.704	-----

F
TABLAS

6.890

F
CALCULADA

0.000

Si $F_{Cal} < 0.05$ si hay Diferencia Significativa.

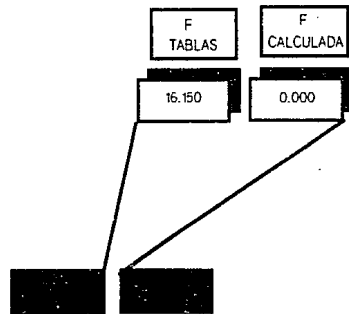
Si $F_{Cal} > 0.05$ no hay Diferencia Significativa.

INFLUENCIA DEL CALIBRE SOBRE LA CONCENTRACION DE PLOMO.

GRUPO DE CALIBRES	No.	MEDIA (G)	DESVIACION ESTANDAR	ERROR ESTANDAR	CONFIANZA DEL 95%	MINIMO	MAXIMO
BLANCOS	54	1.683	2.416	0.329	1.0234 - 2.3441	0.106	9.743
38	182	2.207	2.325	0.172	1.8676 - 2.5479	0.064	9.971
22	522	0.750	0.927	0.128	0.4920 - 1.0085	0.054	6.489
32	40	1.371	1.412	0.223	0.9196 - 1.8232	0.247	6.782
09	28	1.989	2.164	0.414	1.1386 - 2.8403	0.256	9.770
45	38	3.126	1.689	0.274	2.5715 - 3.6822	0.370	7.032
ESCOPIETA	16	1.096	0.594	0.140	0.8011 - 1.3924	0.230	2.582

EFFECTO DE LA CANTIDAD DE PARTICULAS DE BARIO DEPOSITADOS SOBRE LAS MANOS DE UNA PERSONA, EN RELACION AL TIPO DE CALIBRE.

FUENTE DE VARIACION	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	MEDIA DE CUADRADOS
ENTRE GRUPOS	6	212.696	35.482
CON LOS GRUPOS	405	889.2880	2.195
TOTAL	411	1102.185	-----



Si $F_{Cal} < 0.05$ si hay Diferencia Significativa.

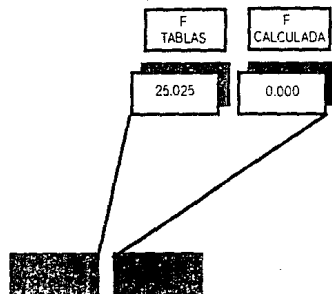
Si $F_{Cal} > 0.05$ no hay Diferencia Significativa.

EFFECTO DEL CALIBRE SOBRE LA CONCENTRACION DE BARIO

GRUPO CALIBRE	No.	MEDIA 00	DESVIACION ESTANDAR	ERROR ESTANDAR	CONFIANZA DEL 95%	MINIMO	MAXIMO
BLANCOS	54	1.745	2.864	0.389	0.9631 - 2.5270	0.000	9.999
38	182	0.731	0.678	0.050	0.6319 - 0.8304	0.050	4.599
22	52	0.561	0.868	0.120	0.3201 - 0.8034	0.050	6.457
32	40	1.523	1.059	0.167	1.1850 - 1.8625	0.416	4.772
09	28	1.880	1.452	0.291	1.2825 - 2.4786	0.379	5.944
45	38	2.926	2.452	0.397	2.1208 - 3.7331	0.537	9.798
ESCOPIETA	18	0.663	0.340	0.080	0.4941 - 0.8330	0.171	1.570

EFFECTO DE LA CANTIDAD DE PARTICULAS DE ANTIMONIO DEPOSITADAS
 SOBRE LAS MANOS DE UNA PERSONA, EN RELACION A LOS DIFERENTES
 TIPOS DE CALIBRES.

FUENTE DE VARIACION	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	MEDIA DE CUADRADOS
ENTRE GRUPOS	6	1.2358	0.2060
CON LOS GRUPOS	405	3.3333	0.0082
TOTAL	411	4.5691	-----



Si $F_{Cal} < 0.05$ si hay Diferencia Significativa.

Si $F_{Cal} > 0.05$ no hay Diferencia Significativa.

EFFECTO DEL CALIBRE SOBRE LA CONCENTRACION DE ANTIMONIO.

GRUPO CALIBRES	No.	MEDIA 01	DESVIACION ESTANDAR	ERROR ESTANDAR	CONFIANZA DEL 95%	MINIMO	MAXIMO
BLANCOS	54	0.0007	0.0043	0.0006	0.0004 - 0.0019	0.000	0.031
38	182	0.0421	0.0581	0.0043	0.0336 - 0.0506	0.000	0.400
22	52	0.0341	0.0298	0.0041	0.0258 - 0.0424	0.000	0.116
32	40	0.0538	0.0559	0.0088	0.0360 - 0.0717	0.000	0.254
09	28	0.0653	0.1015	0.0192	0.0259 - 0.1046	0.000	0.430
45	38	0.2181	0.2469	0.0401	0.1369 - 0.2992	0.000	0.981
ESCOPIETA	18	0.0306	0.0335	0.0079	0.0140 - 0.0473	0.000	0.085

CAPITULO IV

CAPITULO IV

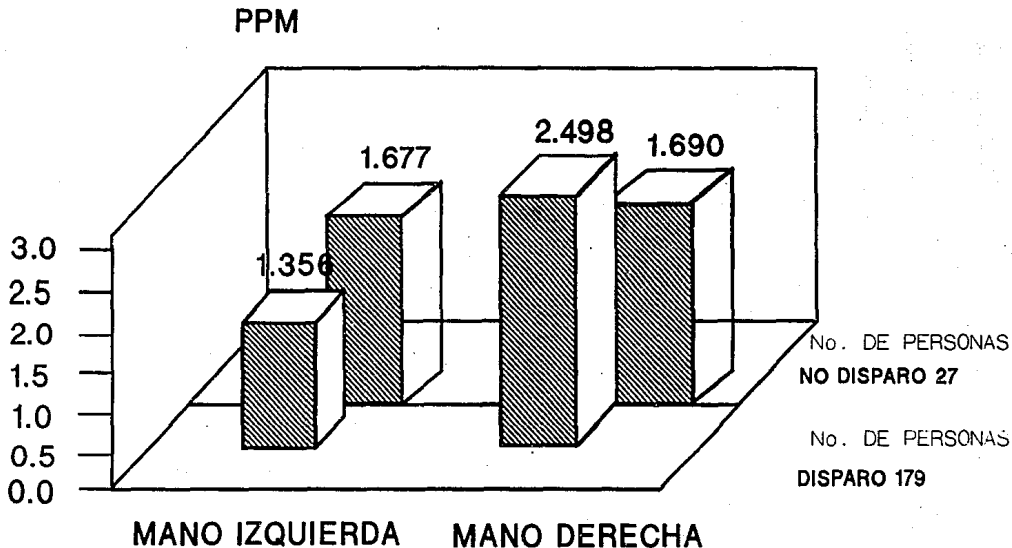
ANALISIS DE RESULTADOS

4. Concentración de Plomo, Bario y Antimonio por Disparo de Arma de Fuego.

Al observar la gráfica No. 1, se muestra la concentración de plomo contra el número de personas que efectuarón disparos y de las que no lo hicieron, siendo 179 y 27 respectivamente.

Los resultados obtenidos en forma experimental muestran los promedios de concentración de plomo que fuerón depositados sobre la superficie de las manos de personas que dispararón recientemente un arma de fuego, tomando en cuenta para esto que la población sujeta a estudio fué sometida a un lavado de manos, inmediatamente antes de llevar acabo el disparo, para posteriormente efectuarles a ambas manos una recolección de los elementos provenientes de la deflagración por disparo de arma de fuego. La concentración determinada para la mano derecha fue de 2.4984 ppm, mientras que para la mano izquierda se encuentra una concentración de 1.3561 ppm de plomo, con respecto a las personas que no dispararón, se encontró que la concentración fue de 1.677 y 1.690 ppm de plomo para la mano izquierda y derecha respectivamente. Esta diferencia encontrada en los niveles de concentración es debida en mayor parte, a que las personas que dispararón con la mano derecha, interpretando está, como la mano que acciona el gatillo y la mano que no disparo puede ser una u otra de apoyo. Cabe aclarar que la situación encontrada en el caso de utilizar armas de alto calibre, los disparos se realizarón con

GRAFICA 1 CONCENTRACION MEDIA DE PLOMO EN LAS MANOS



ambas manos, encontrándose cantidades similares de plomo. En general las pistolas de mano (revolver, pistolas automáticas, etc) depositan más residuos sobre la mano de disparo que los depositados sobre la mano de apoyo.

Esta diferencia encontrada, en relación a ambas manos puede ser de gran ayuda para asociar a una persona que probablemente halla disparado un arma de fuego, dado que la presencia de plomo encontrado sobre la mano derecha esta por arriba de la concentración hallada en relación a la otra mano.

Por otra parte el hecho de encontrar concentraciones similares de plomo en ambas manos, de las personas que no dispararon, es debido a que este elemento se encuentra en el medio ambiente (agua, aire, plantas, etc.) en una proporción, sobre la corteza terrestre de 15 ppm. En la actualidad se ha visto que el plomo se utiliza principalmente en la producción de acumuladores, baterías, pigmentos, insecticidas, explosivos, reactivos químicos, soldaduras y como antidetonantes para gasolina...

Además de que el plomo se descarga al medio ambiente durante su extracción por la combustión de hidrocarburos y por el procesamiento de minerales metálicos en los que interviene el plomo, (17).

Lo anterior implica que las personas que estan expuestas al medio ambiente o que laboran en algunas de las actividades antes mencionadas, encontraremos concentraciones variables de plomo sobre sus manos sin que estos hallan disparado un arma de fuego, (5).

Por otro lado notamos que la concentración promedio de las partículas de plomo depositadas sobre la superficie de las manos que no dispararon armas de fuego es mayor a la concentración encontradas sobre la superficie de la manos, en relación a las personas que si dispararon, se cree que la concentración de partículas de plomo depositadas sobre las manos de las personas que si dispararon debería ser el doble de la concentración de las partículas encontradas sobre las manos de las personas que no dispararon, esto es debido a que las personas que realizaron los disparos fueron sometidas a condiciones de lavado de ambas manos, previamente antes de realizar los disparos.

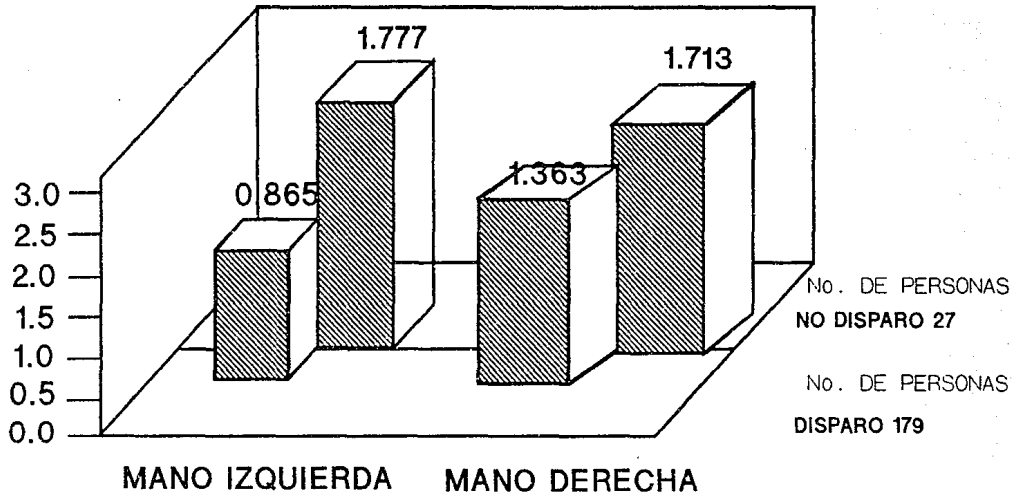
Otro elemento presente en este estudio, proveniente del disparo por arma de fuego, es el bario.

Al observar la gráfica No. 2 se muestra la concentración de bario contra el número de personas que efectuaron disparos y de las que no realizaron disparos, siendo 179 y 27 respectivamente.

Este elemento al igual que el plomo se deposita alrededor de las zonas típicas de maculación en un promedio de 0.8655 y 1.3627 ppm de bario para la mano izquierda y derecha respectivamente. Esta diferencia encontrada en los niveles de concentración, obtenidos sobre las manos de las personas que si dispararon es debida, ha que los disparos se realizaron con la mano derecha, esta diferencia hallada sobre ambas manos, proporciona datos útiles para relacionar a una persona de la cual se cree que halla disparado recientemente un arma de fuego quedandole contaminadas las manos por el arma o por los mismos componentes de los cartuchos.

GRAFICA 2 CONCENTRACION MEDIA DE BARIO EN LAS MANOS

PPM



Con relación a la cantidad de bario depositado sobre las manos de las personas que no dispararon, notamos que la cantidad depositada sobre la superficie de la zona palmar y dorsal de cada una de las manos, sigue un comportamiento similar a las partículas de plomo analizadas anteriormente. Es decir la cantidad de residuos de bario hallados en el medio ambiente se encuentran en altas concentraciones. De esta forma la concentración promedio de bario determinada sobre las manos de las personas que no dispararon se encontró en un promedio de 1.777 para la mano izquierda y 1.7127 ppm para la mano derecha, esto toma en resolución que las personas expuestas al medio ambiente se les encontrara concentraciones variables de bario sobre la superficie de sus manos. También se pudo observar en el presente estudio que la concentración hallada sobre la superficie de las manos de personas que no dispararon esta por arriba de la concentración encontrada en las manos de las personas que si dispararon, esto fue debido a las condiciones a las que fueron sometidas las personas que si dispararon (lavado y secado de ambas manos antes de realizar el disparo) lo cual determinó la posible causa de que la concentración hallada en las manos de las personas, este por abajo de la concentración encontrada sobre las manos de las personas que no dispararon un arma de fuego.

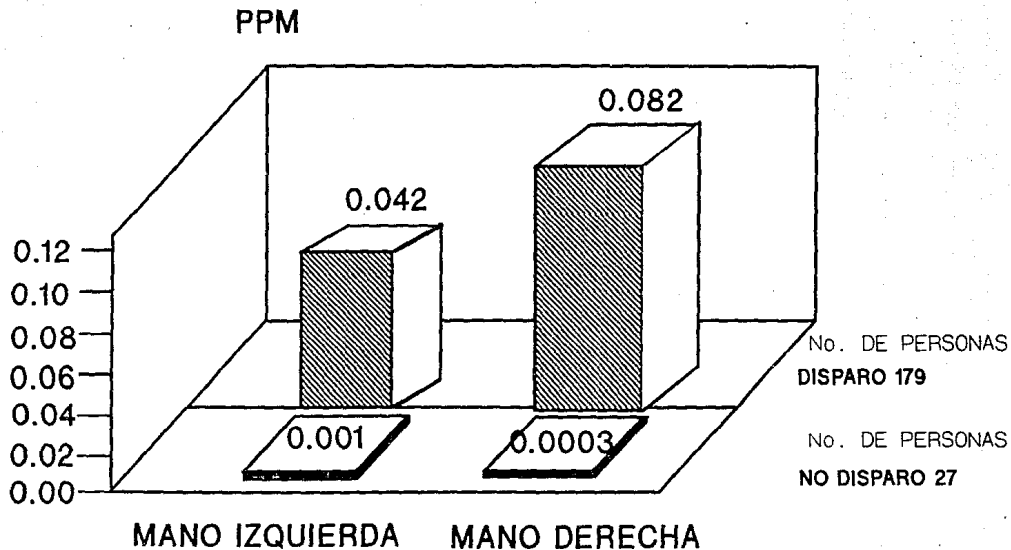
Los rangos, la concentración media y las desviación estandar de antimonio determinadas en forma experimental, son reportadas en la tabla No 3.

La concentración promedio encontrada de antimonio fue de 0.0012 y 0.0003 ppm para la mano izquierda y derecha respectivamente, para las personas que no dispararán, ver la gráfica No 3. Esta concentración hallada sobre las manos de las personas que no dispararán es debido en parte a la ocupación que desempeñan algunas personas, esto es personas que laboran en imprentas, mecánicos, torneros, maquinistas, soldadores, reparadores de radiadores, etc. (5).

Lo anterior implica que las personas expuestas a las actividades antes mencionadas se les puede encontrar concentraciones variables de este elemento. Durante nuestro estudio se pudo observar que el antimonio no se encuentra presente en la mayor parte de la población, como estudiantes, amas de casa, oficinistas, vendedores, meseros, etc.

Por otra parte la concentración obtenida para las personas que sí dispararán fue de 0.0424 y 0.0819 ppm de antimonio para la mano izquierda y derecha respectivamente. al observar la gráfica No. 3 notamos que la concentración de antimonio depositada sobre la mano derecha es superior a la cantidad hallada en relación a la mano izquierda, esto es debido a que en general las pistolas depositan mas residuos sobre la mano de disparo con respecto a la mano de apoyo. La diferencia de partículas encontradas sobre ambas manos es de gran significancia, dado que el recobro de estos residuos inorgánicos confirman la influencia de partículas depositadas por el cartucho, siendo este elemento un indicador para asociar a una persona con un arma de fuego.

GRAFICA 3 CONCENTRACION MEDIA DE ANTIMONIO EN LAS MANOS



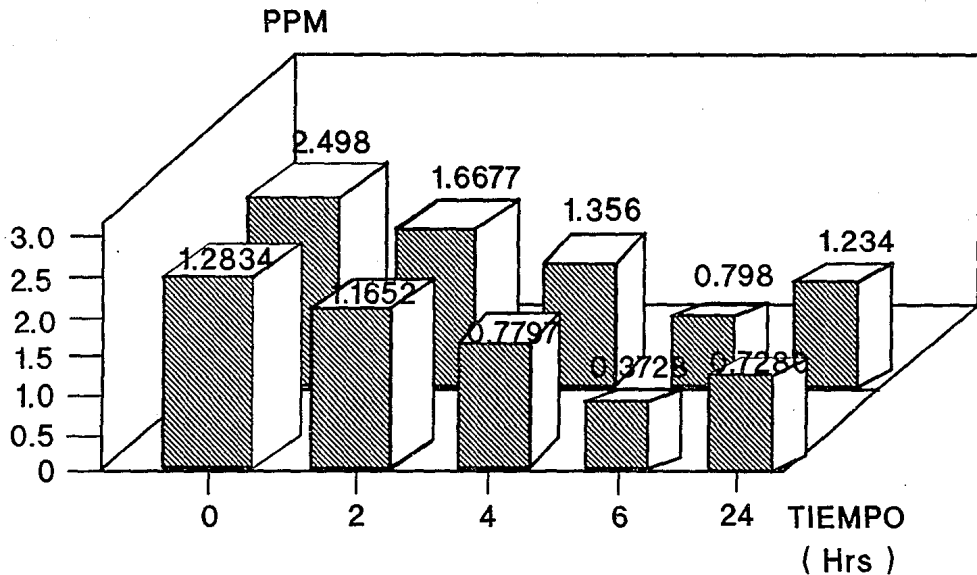
Uno de los factores que influye de manera importante en la determinación de plomo, bario y antimonio, es el tiempo transcurrido, entre el momento del disparo y la toma de la muestra sobre la superficie de las manos de una persona que ha disparado un arma de fuego.

Los resultados obtenidos en forma experimental muestran los promedios de concentración hallados a diferentes tiempos. Al graficar los parametros de concentración de plomo y bario con respecto al tiempo (0, 2, 4, 6, y 24 horas).

Al observar la gráfica No. 4 notamos que el plomo y el bario llevan acabo una disminución en la concentración conforme aumenta el tiempo, es decir, la concentración de plomo y bario son inversamente proporcional con el tiempo transcurrido, desde el momento del disparo hasta la toma de la muestra esto es, de las 0 a las 6 horas. Lo que significa que la cantidad de partículas depositadas sobre la superficie de las manos de una persona que disparo, esta sujeta a diversos factores como son: La remoción mecánica de las partículas, por la simple frotación de las manos con la ropa, el lavado de las manos, manejo de objetos, etc. (18). Después de las 24 horas se debería de esperar que la concentración de plomo y bario fuera de 0 ppm, lo cual es imposible dado que constantemente se esta expuesto ha contaminación de plomo y bario provenientes del medio ambiente.

Este incremento en la concentración de partículas, podría no ser proveniente de la deflagración por disparo de arma de fuego, lo cual implica que no es posible diferenciar el plomo y el bario

GRAFICA 4
EFECTO EN LA CONCENTRACION MEDIA DE PLOMO
Y BARIO CON RESPECTO AUMENTA EL TIEMPO.

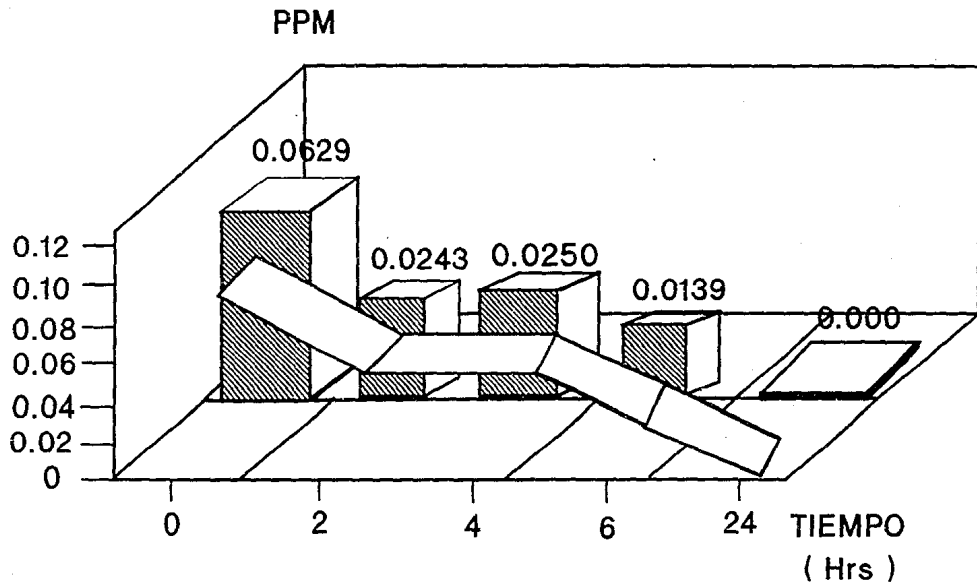


provenientes del disparo, en relación con el existente en el medio ambiente. Lo que demuestra que la presencia de este elemento sobre las manos de una persona, después de las 24 horas no es significativo para relacionarlo con un disparo por arma de fuego. En la gráfica No. 5 se muestra los promedios de concentración hallados al graficar la concentración de antimonio en ppm con respecto al tiempo. Al observar la gráfica notamos que los reiduos recolectados del dorso y palma de ambas manos, presentan una alta concentración en los primeros momentos después de haber realizado el disparo, por lo que los residuos de antimonio se van eliminando conforme aumenta el tiempo, es decir, la concentración de antimonio es inversamente proporcional con el tiempo, transcurrido. Esto se debe a que el antimonio, al igual que el plomo y el bario están sujetos a diversos factores como son la remoción mecánica de las partículas el constante manipuleo de objetos y el excesivo sudor de las manos, los cuales provocan la pérdida de estas partículas.

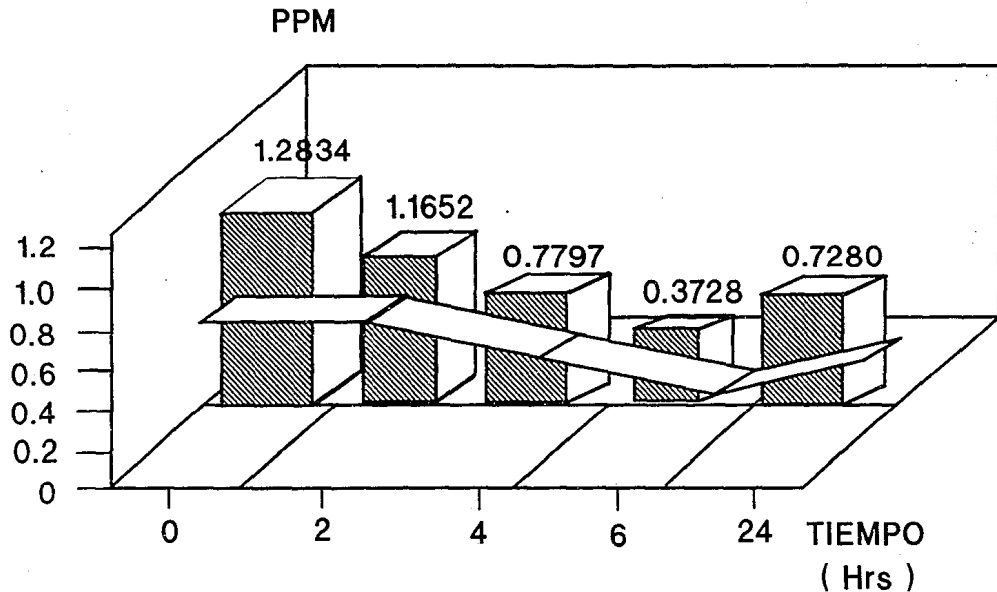
Después de las 24 horas se pudo apreciar que el antimonio ya no fue detectado sobre las manos de personas que han disparado. Lo anterior llega a establecer que es conveniente realizar la toma de la muestra en un intervalo de tiempo, entre las 0 horas y las 6 horas, dado que en este intervalo aún se pueden determinar cantidades significativas de antimonio provenientes de un disparo por arma de fuego.

Otro de los factores que influye en la disposición de las partículas provenientes por disparo de arma de fuego, es el calibre.

GRAFICA 5
EFECTO EN LA CONCENTRACION MEDIA DE
ANTIMONIO CON RESPECTO AUMENTA EL TIEMPO.



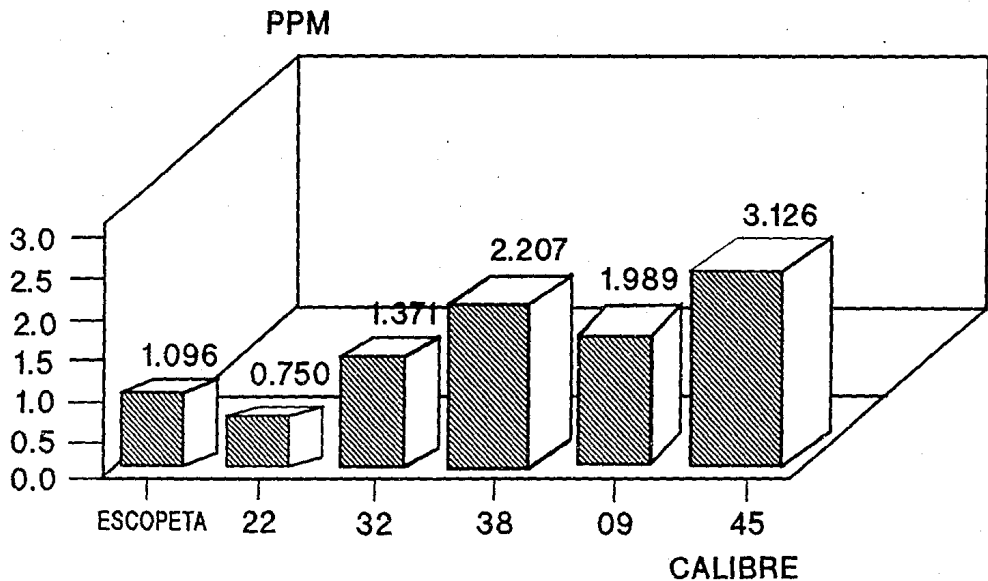
GRAFICA 6
EFECTO EN LA CONCENTRACION MEDIA DE
BARIO CON RESPECTO AUMENTA EL TIEMPO.



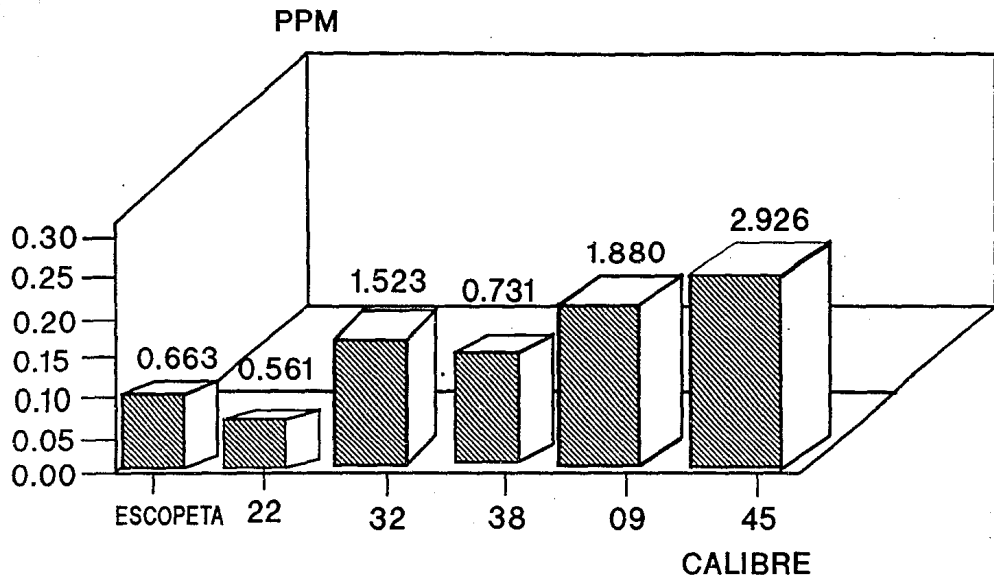
En el presente estudio se evaluó los promedios de concentración de plomo, bario y antimonio al graficar la concentración de estos elementos en ppm, en relación a los diferentes calibres utilizados en este estudio (.22, .32, .38, 9mm, .45 y escopeta).

La gráfica No.7 y 8 nos muestra los resultados obtenidos en la cuantificación de plomo y bario al realizar disparos con diferentes tipos de calibres. en el caso del plomo, notamos que los disparos hechos con calibre .22, .32 y escopeta no depositan una gran cantidad de residuos de partículas de plomo, sobre la superficie de las manos, esto puede ser debido a la forma en que son liberados los vapores y partículas en el momento del disparo, esto es, en el caso de los revolver las partículas metálicas vienen primeramente de los boquetes del barril o del cilindro, mientras que en las pistolas automáticas (en forma de escuadra) los residuos provienen de la portilla de inyección, de la recamara y de la boca del cañón, en el caso de los rifles y escopetas, las partículas generalmente no son detectadas sobre las manos de una persona que a disparado, dado que la cantidad arrojada por estas ultimas dos armas, puede llegar a confundirse con los residuos hallados sobre las manos de las personas que no han disparado. También se pudo observar que los disparos hechos con calibre 9mm, .38 y .45 depositan cantidades de plomo de manera altamente significativas sobre las manos de personas que han disparado. Esto se puede apreciar claramente si comparamos la concentración de plomo depositado en las manos de una persona que si disparo con calibre .45, en relación a una persona que no disparo, en un promedio de 3.2690 y 1.6839 ppm respectivamente. Aunque estudios

GRAFICA 7
EFFECTO EN LA CONCENTRACION MEDIA
DE PLOMO CON RESPECTO AL CALIBRE.



GRAFICA 8
EFECTO EN LA CONCENTRACION MEDIA DE
BARIO CON RESPECTO AL CALIBRE.



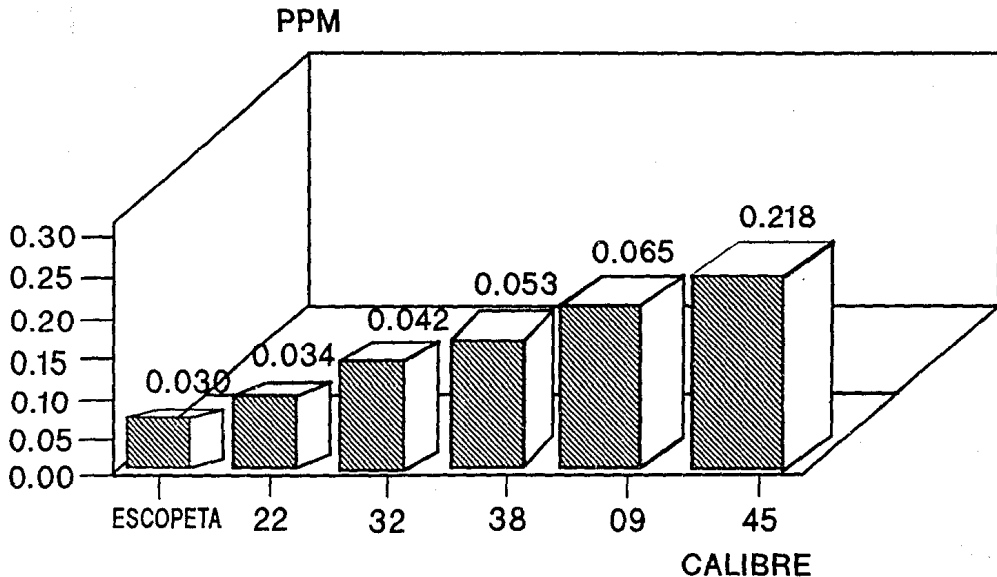
realizados Renshaw G. D., Pounds C. A. and Pearson E. F. (19).

Indican que la concentración de partículas metálicas aumentan conforme se descarga un arma de fuego, esto es un factor muy importante, dado que la disposición de los residuos de partículas provenientes del disparo, pueden verse afectados por el número de éstos. Esto es de gran importancia ya que si la cuantificación se realiza dentro de los límites de tiempos establecidos para ello, se podría deducir por lo tanto que a valores altos de plomo, se relacionaría invariablemente con un disparo hecho con un arma de alto calibre.

Con respecto a la determinación de bario la influencia de calibre, para su cuantificación es poco significativa con los calibres .22 y escopeta ya que se obtuvieron valores promedio de concentración de bario, por abajo de los promedio obtenidos en las personas que no dispararán. Esto se debe al mismo comportamiento anteriormente discutido con los residuos de plomo. Los calibres .45 y 9mm depositarán una mayor concentración de partículas sobre la superficie de las manos de personas que si dispararán, en un promedio bastante significativo.

Finalmente, al analizar los promedios de concentración de antimonio, en relación al calibre del arma utilizada se pudo observar en la gráfica No. 9, que la concentración de antimonio aumenta directamente proporcional al calibre, esto se puede deber a las variaciones medibles en la concentración promedio de antimonio proveniente de los cartuchos de diferente calibre. Aunque en este estudio solo se utilizarán cartuchos de la marca

GRAFICA 9
EFECTO EN LA CONCENTRACION MEDIA DE
ANTIMONIO CON RESPECTO AL CALIBRE.



Aguila, se han realizado estudios por Brunelle, C. M., Hoffman and Snow K. B. (14). Donde utilizarón cartuchos de la marca Remington, Winchester y Federal, encontrarón que la concentración de antimonio fue variable en un por ciento de 2.20, 1.63 y 0.89 para las marcas antes mencionadas. Lo anterior implica que independientemente del calibre que se trate siempre se encontrará cantidades estadísticamente significativas de antimonio. Lo cual indica que la sola presencia de este elemento depositado en las manos de una persona, puede asociarlo con el hecho de haber realizado disparos con un arma de fuego.

Por otro lado al igual que el plomo y el bario la cantidad de partículas estará en función del tipo de arma y del número de disparos.



CAPITULO V

CAPITULO V

CONCLUSIONES

La diferencia encontrada en los niveles de concentración de plomo y bario en ambas manos, es de gran ayuda para asociar a una persona que ha disparado un arma de fuego. Dado que los resultados cuantitativos, obtenidos por la presencia de plomo y bario como residuos por disparo de arma de fuego, mostrarón que estos elementos fuerón encontrados siempre, y su presencia fué determinante ya que estos elementos se cuantifican constantemente y en mayor proporción sobre la mano de disparo. Esto significa que se logro cuantificar inclusive cantidades de plomo y bario sobre la mano que no efectuó disparos, siendo esta, la mano de apoyo.

Por otro lado la presencia obtenida de antimonio en las muestras de tela tomadas de las manos de personas que dispararón, mostrarón que este elemento se cunificó, lo que significa que las partículas de antimonio depositadas por el cartucho, es un confiable indicador de los residuos provenientes por disparo de arma de fuego. El antimonio no fue determinado sobre las manos que no efectuarón disparos, como sucede con los elementos de plomo y bario.

La influencia del tiempo transcurrido entre el momento del disparo y la toma de la muestra, indicó que la detección de los residuos de plomo, bario y antimonio, provenientes por disparo de arma de fuego, disminuyen conforme aumenta el tiempo. Esto significa que la concentración de plomo y bario provenientes de la

deflagración y de acuerdo a nuestras experiencias obtenidas, las partículas depositadas sobre la superficie de las manos, no pueden persistir durante un lapso de tiempo, no mayor a 6 horas.

Lo que demuestra que la presencia de estos elementos sobre las manos de una persona, después de haber transcurrido por lo menos 24 horas desde el momento del disparo, no es significativo, dado que no ofrece información de valor para determinar si una persona disparo o no un arma de fuego.

Con respecto a la concentración de antimonio se pudo observar que durante las primeras horas, desde que se efectuó el disparo, se encuentra valores altamente significativos, lo que permite determinar concentraciones de antimonio hasta las 6 horas y poder evaluar si una persona disparo o no un arma de fuego, después de las 24 horas ya no se cuantifico antimonio.

En las concentraciones obtenidas de plomo, bario y antimonio depositadas sobre las manos de personas que dispararon con armas de fuego se pudo observar, que no es posible determinar el calibre, puesto que los valores fueron altamente variables para ubicarlos dentro de un determinado calibre.

En cuanto al método de absorción atómica con horno de grafito, este es ideal para el análisis de pequeñas concentraciones de residuos, además de que se requiere pocos microlitros de muestra, para determinar y cuantificar un análisis, por lo que es un método sensible, lineal, reproducible y repetible.

Con respecto a la prueba de rodizonato de sodio, se llegó a la conclusión de que esta técnica, esta en función de la cantidad

de residuos depositados sobre las manos de personas que han disparado un arma de fuego, con diferentes tipos de calibres (.22, .32, .38, 9mm, .45 y escopeta) por tal razón se ha demostrado que su baja sensibilidad comparada con absorción atómica con horno de grafito, puede arrojar falsos positivos.

En resumen la presencia de antimonio, en las muestras de tela tomadas de las manos de personas sospechosas, puede actuar como un confiable indicador de residuos por disparos por arma de fuego, juntamente con el plomo y el bario, dado que estos elementos se encuentran en una diferencia bastante significativa sobre las manos de una persona que disparo, con respecto a las que no dispararón, la presencia de estos elementos sobre las manos de una persona, proporciona a los científicos forenses la certeza de que se disparo un arma de fuego.

Se recomienda el uso de samario (sm), el cual es un elemento perteneciente al grupo de las tierras raras. El trióxido de samario (sm_2o_3) en combinación con la pólvora en una concentración de 0.15% puede ser utilizado como agente identificador durante la combustión de la pólvora cuando es llevado a cabo la deflagración por disparo con arma de fuego, además de que tiene la ventaja de que no se encuentra presente en el medio ambiente.



ANEXO

FORMULARIO

ANALISIS DE VARIANZA

SUMAS DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	MECJA DE CUADRADOS	F
ANALISIS 1 A1	a-1	$\frac{\sum Y_{i..}^2 - \frac{(\sum Y_{i..})^2}{bc}}{bc}$	$\frac{SC A1}{a-1}$	$\frac{MC A1}{MC D_{(1)}}$
2DA D _{j(i)}	(b-1)a	$\frac{\sum \sum Y_{ij.}^2 - \sum Y_{i..}^2}{c}$	$\frac{SC D}{b-1}$	$\frac{MC D}{MC E_{K(j)}}$
ERROR E _{j(i)}	(c-1)ab	$\frac{\sum \sum \sum Y_{ijk}^2 - \sum Y_{ij.}^2}{c}$	$\frac{SC E}{abc-i}$	—
TOTAL	n-1	$\sum \sum \sum Y_{ijk}^2 - \frac{(\sum Y_{i..})^2}{abc}$	—	—

EVALUACION DE LA LINEARIDAD

Pendiente

$$m = \frac{n(\sum XY) - (\sum X)(\sum Y)}{n(\sum X^2) - (\sum X)^2}$$

Ordenada al Origen

$$b = \frac{\sum Y - m(\sum X)}{n}$$

Ecuación de la recta

$$Y = mX + b$$

Inferencia para m

$$H_0 = m = 1$$

$$H_a = m \neq 1$$

$$t_{cal} = \frac{(m - m_0) S_x \sqrt{n-1}}{\hat{S}_{x|X}}$$

$$t_{tab} = (g.l. = n - 1, \alpha = 0.05)$$

Criterio de Aceptación

$$t_{cal} \leq t_{tab}$$

Inferencia para b

$$H_0 = b_0 = 0$$

$$H_a = b \neq 0$$

$$t_{\text{cal}} = \frac{(b - b_0) S_x \sqrt{n-1}}{\sqrt{\frac{\sum X_i^2}{n} - \bar{X}^2}}$$

Error típico de Estimación

$$S_{Y|X} = \sqrt{\frac{(\sum Y^2) - b(\sum Y) - m(\sum XY)}{n}}$$

Error típico de Estimación
Modificado

$$\hat{S}_{X|Y} = S_{Y|X} \left(\sqrt{\frac{n}{n-2}} \right)$$

EVALUACION DE LA EXACTITUD

Inferencia para μ

$$H_0 : \mu = 100 \%$$

$$H_a : \mu \neq 100 \%$$

$$t_{\text{cal}} = \frac{\bar{x} - \mu}{\frac{S_x}{\sqrt{n}}}$$

$$t_{\text{tab}} = (g.l. = n - 1, \alpha = 0.05)$$

Criterio de Aceptación

$$t_{\text{cal}} \leq t_{\text{tab}}$$



BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Jan Durdik, Miroslav Nudra y Miroslav Sada, "Armas de Fuego Antiguas", Ed. Libsa, Madrid España 1989. pp. 25-34.
2. Gowan, M. E., Purdon, P. L. "A Study of the Paraffin Test", Journal of Forensic Science., 12(1), 19-35, 1967.
3. Harrison, H. C., Gilroy, R., "Firearms Discharge Residues " Journal of Forensic Science., 4(2), 184-192, 1959.
4. Krishman, S. S., ph D., "Detection of Gunshot Residue on the Hands by Trace Element Analysis", Journal of Forensic Science., 21(1), 304-325, 1977.
5. Seamster, A. B., Sc., "Studies of the Spatial Distribution of Firearms Discharge Residues ", Journal of Forensic Science., 21(4), 864-882, 1976.
6. Bradone, F. de Ferrart, Pelizza, P. and Signore, M., "The Labelling of Gunpowder: An Aproach to Improve Gunshot Residue Determination", Forensic Science International., vol. 47, 289-295, 1990.
7. Nesbitt, R. S., "Detection of Gunshot Residue by Use of the Scanning electron microscope", Journal of Forensic Science., 21(3), 595-610, 1976.
8. Robert, D. Koons, ph. D., "Analysis of Gunshot Residue Colection Swabs Using Flameless Atomic Absortion Spectrophotometry", Journal of Forensic Science., 32(4), 846- 865, 1987.
9. Vincent, J. M. Dimaio, "Gunshot Wounds Practical Aspects of Firear Ballistic and Forensic Techniques", Edit Elsevier, New York 1985, pp 270-283.

10. Richard D. Beaty., "Conceptos, Instrumentacion y Técnicas en Espectrofotometría por Absorción Atómica", Perkin Elmer, USA 1979. pp 3-11, 62-79.
11. Dyer , John R. "Application of Absortion Spectrocopy of Organic Compounds", Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffe, N.J. 1965.
12. Kast Herman y Metz Ludwing, "Exámen Químico de las Materias Explosivas", Ed. Aguila, Madrid España 1959. pp 9-23.
13. Archie I. Green and John P. Sauve, "The Analysis of Gunshot Residue by Atomic Absortion Spectrophotometry", Atomic Absortion Newsletter, vol. II, 5, 1972.
14. Brunegle R . l., Hoffman C. M. and Snow, "Comparison of Elemental Composition: Preliminary Study", Journal of AOAC, Vol.53, no.3, 1970.
15. Howart, Matheues. J., "Firearmas Identification", Vol.I, 2a ed., Ed. Charles C. Thomas., Publisher USA. 1973.
16. Ken Warner, "Gun Digest", 45th edition, Editorial DBI Book, Inc. Pag 261,270.
17. Albert, Lilia. A., " Curso Básico de Toxicología Ambiental", Ed. Limusa, México, 1980. pp 40-55.
18. Roger W. Aaron, " Gunshot Primer Residue, The Invisible Clue", FBI Law Enforcement Bolletin, June 1991. pp 19-22.
19. Renshaw G. D., Pounds C. A. and pearson E. F., "The Cuantitative Estimation of Lead, Antimony y Barium in Gunshot Residue by Non-Flame Atomic Absortion Spectophotometry", Atomic Absortion Newsletter, Vol. 12, 55-56. March-April, 1975.

20. Jorge B. García Peña, "Introducción a la Estadística en las Ciencias Biomedicas", Ed. Alhambra, México 1980. pp. 101-108.
21. Wayne W. Daniel, "Bioestadística: Base para el Análisis de las Ciencias de la Salud", 6a ed., Ed. Limusa, México 1985. pp. 193-203.
22. Castillo Granada Lourdes, Arteaga Mejía Maricela, "Curso Teorico-Practico de Espectroscopía de Absorción Atómica", Escuela Nacional de Estudios Profesionales Zaragoza Campo II, Educación Continua, México 1991.
23. Pérez Valverde Gelasio, "Curso de Absorción Atómica, Atomización por Horno de Grafito", Varian/Komertek, México 1992.