

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

CARRERA: QUÍMICA FARMACÉUTICO BIOLÓGICA

DIPLOMADO EN QUÍMICA LEGAL.

TESINA:

**Guía para la Identificación Forense Post-Explosión de
Mezclas de Explosivos de Alta Potencia.**

Número de cuenta: 404065447

Año de término de la carrera: 2008

Orientación: Farmacia Industrial.

ALUMNO: Delgado Toto Magdalena.

ASESOR: M. en C. Rodolfo Carreón Sánchez.

MÉXICO D.F.

NOV. 2009.



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.

CONTENIDO.

1. Resumen.....	3
2. Introducción.....	4
3. Objetivos.....	5
4. Problema de investigación.....	6
5. Importancia del estudio	7
6. Limitación del estudio.....	7
7. Tipo de estudio.....	7
8. Marco teórico.....	8
8.1 Historia y desarrollo	8
8.2 Conceptos básicos.....	11
8.2.1 Concepto de explosivo y explosión.....	11
8.2.2 Teoría de las ondas de choque.....	12
8.3 Clasificación de explosivos.....	13
8.3.1 Clasificación de explosivos de alta potencia.....	13
8.3.2 Potencia de las dinamitas.....	29
8.3.3 Usos de los explosivos.....	30
8.4 Análisis forense de los explosivos.....	31
8.4.1 Procedimiento en el lugar de los hechos.....	31
8.4.2 Análisis en el laboratorio.....	42
9. Discusión de resultados.....	86
10. Conclusiones	88
11. Glosario.....	89
12. Referencias.....	92

1. RESUMEN.

La presente guía hace énfasis en el análisis forense post-exposición de mezclas explosivas de alta potencia, mostrando las diferentes técnicas para la evaluación adecuada del lugar de los hechos, se presentan los indicios que son fundamentales para poder dictaminar la mezcla explosiva, así como la forma correcta de embalarse y transportarse al laboratorio para la preservación de la posible evidencia; y con ello relacionarla con posibles sospechosos.

Además se describe la clasificación, características y técnicas de análisis empleadas dentro y fuera del laboratorio para el tratamiento de los indicios y se recomiendan las más efectivas y confiables para la emisión de un mejor dictamen.

2. INTRODUCCIÓN.

Dado que el análisis forense en materia de explosivos, resulta muy peligroso y tardado, se requiere del uso de técnicas analíticas que garanticen la calidad de los indicios durante los procesos de búsqueda, recolección, embalaje y traslado al laboratorio.

Además la diversa gama de técnicas de confirmación que existen actualmente para detectar y cuantificar las mezclas explosivas de alta potencia clasificadas como instrumentales o no instrumentales, permiten una mayor precisión, sensibilidad, y reducen tiempos de trabajo.

Lamentablemente, al no tener disponible un compendio de estas técnicas, el trabajo del perito forense termina siendo toda una investigación, que incrementa el tiempo para la emisión del dictamen, y por lo tanto, aunque las técnicas modernas reduzcan los tiempos; la búsqueda de las mismas para determinar cierto tipo de mezcla explosiva de alta potencia, atrasa el trabajo de los especialistas aún más.

Por todo lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo, realizar la revisión bibliográfica correspondiente con el fin de optimizar la metodología utilizada en la identificación de mezclas explosivas de alta potencia post-explosión y poner la información a disposición de los expertos de manera clara y rápida para cuando la requieran en la resolución de un caso forense.

1. OBJETIVOS.

Objetivo general.

- Elaborar una Guía de Análisis Forense, que permita describir y analizar las bases teóricas para la investigación forense de explosivos de alta potencia, en el lugar de los hechos y en muestras de laboratorio.

Objetivos particulares.

- Realizar la búsqueda bibliográfica de los diversos conceptos y técnicas de análisis forense en materia de explosivos, a partir del año 1990 hasta el año en curso.
- Describir las propiedades y características de las principales mezclas explosivas que se utilizan en atentados y otros delitos.
- Clasificar las mezclas explosivas de alta potencia.
- Analizar el lugar de los hechos post-explosión para la obtención de indicios útiles para la identificación forense.
- Determinar cuáles son las mejores técnicas de análisis para la identificación y cuantificación de este tipo de explosivos.

2. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.

Debido al incremento de atentados explosivos en el país y para el esclarecimiento de casos aislados e incluso accidentales, es necesario contar con una guía de análisis forense que permita esclarecer estos siniestros de manera rápida y veraz. Basta recordar el caso lamentable ocurrido en la ciudad de Morelia, el día 15 de septiembre del 2008.

Por lo anterior la presente guía tiene la finalidad de agilizar la búsqueda de metodología específica para la detección y cuantificación de los indicios encontrados tras una explosión, ya que la información para este tipo de estudio debe ser útil y concisa para poder dar un dictamen en un tiempo adecuado para la resolución del caso. Razón por la cual, se realiza la recopilación de técnicas para el estudio de mezclas explosivas de alta potencia.

Debido a que en México no se han destinado los recursos económicos necesarios para contar con equipos de última generación, empleados actualmente en diversos laboratorios forenses de primer mundo, se requiere determinar dentro de las posibilidades con que cuentan los laboratorios forenses del país, cuales son las técnicas que ofrecen mejores resultados en menos tiempo.

3. IMPORTANCIA DEL ESTUDIO.

Ante la falta de información que existe en relación a la metodología empleada para la detección y cuantificación de **explosivos altos**, así como a los diferentes tipos de estos, es necesario que exista una guía que nos permita determinar las técnicas adecuadas para cada tipo de mezclas explosivas de alta potencia.

4. LIMITACIONES DEL ESTUDIO.

La información obtenida solo se limitará a mezclas explosivas de alta potencia donde se utiliza la dinamita como componente principal, en un análisis post-exposición, a partir de 1990 hasta el año actual.

5. TIPO DE ESTUDIO.

El presente estudio es de carácter informativo, bibliográfico, longitudinal, descriptivo y documental de interés científico, para el análisis forense post-exposición de explosivos altos o instantáneos.

8. MARCO TEÓRICO.

8.1 HISTORIA Y DESARROLLO.

En su sabiduría, la naturaleza se ha abstenido de incluir en su pródiga abundancia, sustancia química alguna de carácter explosivo. Dicho en otras palabras, los explosivos son productos puramente artificiales.

No obstante, es cierto que bajo circunstancias especiales -provocadas por el hombre- ciertas sustancias naturales, tales como el gas natural, o el fino polvo de carbón o de harina, pueden formar mezclas explosivas con el aire.

En su primer intento de preparar un explosivo, el hombre mezcló dos sustancias combustibles, carbón vegetal y azufre, con otra sustancia, el salitre, que contiene una abundancia de oxígeno en una forma condensada o combinada.

La energía del explosivo deriva, de la reacción de óxido-reducción de los tres componentes naturales de la mezcla anterior. La mezcla de los constituyentes oxidantes y oxidables es mecánica; es decir, es extramolecular.¹

No conforme con la potencia de su primer explosivo -la pólvora negra- el hombre ha dirigido su atención hacia la energía orgánica concentrada en los hidratos de carbono, grasas, hulla y petróleo. Dentro de las moléculas de sustancias derivadas de esas fuentes, tan estables y pacíficas en su forma natural, se ha otorgado una influencia potencial desintegradora con la introducción de grupos nitro (-NO₂).²

Estos grupos afectan a la molécula proporcionándole inestabilidad, en virtud del bajo calor de formación de enlace entre los átomos de oxígeno y de nitrógeno.

Los grupos nitro son denominados potenciadores químicos; el grupo nitro se une ocasionalmente a átomos de oxígeno, en su función de alcohol como en la glicerina, y a átomos de carbono como en el benceno y tolueno. Cuando se unen a átomos de carbono, el resultado es la formación de un nitrocompuesto o compuesto nitrado, con la ligadura C-NO₂, como la nitroglicerina, el nitrotolueno, el dinitrotolueno y otros componentes que son fundamentales para crear diferentes mezclas explosivas denominadas “Dinamitas”,² (Fig. 1), son un ejemplo de dicha conectividad atómica.

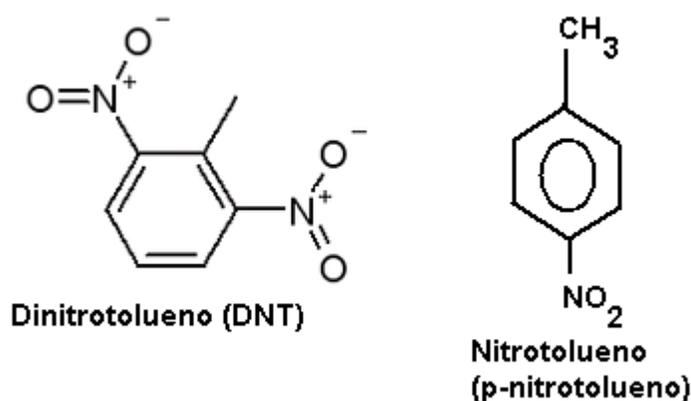


Fig.1. Estructuras químicas del nitrotolueno y dinitrotolueno².

En la práctica, se introduce el grupo nitro en la molécula mediante *reacciones de nitración*^{*}, que consisten en una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico concentrados.²

La mayoría de los explosivos contienen constituyentes oxidantes y oxidables dentro de la misma molécula. En tales explosivos, la conjugación de los elementos carbono, hidrógeno y oxígeno es intramolecular, mientras que en el caso de la pólvora negra es extramolecular.³

Usualmente la nitración puede lograrse al tratar el compuesto orgánico original con una mezcla sulfonítrica

Desde la aparición de la pólvora, se ha pensado que es necesaria la aplicación de una llama para provocar una explosión. No obstante, se ha revertido esta falacia popular junto con el descubrimiento de ciertos explosivos que no explotan al inflamarse por medio de una llama y otros pueden explotar sin ser encendidos.³

Los explosivos pueden estar en un espacio abierto o encerrados dentro de un resistente receptáculo, tales como la vaina de un cartucho.³

Muchos explosivos, al ser encendidos mediante una llama arden tranquilamente a diferentes velocidades. Estos comprenden la *pólvora negra**, *cordita**, y los derivados del alquitrán de hulla entre otros. Otros explosivos, por ejemplo el nitrato de plomo, explotan con gran violencia al inflamarse bajo cualquier situación. Se puede establecer como origen de esas diferencias el comportamiento de las velocidades relativas de las correspondientes reacciones.⁴

La velocidad es un factor primordial en las reacciones explosivas las cuales están comprendidas entre amplios límites.⁴

En resumen: La mayoría de los explosivos pueden considerarse como productos híbridos, en los cuales el hombre ha injertado perturbadores grupos nitro en las plácidas moléculas cargadas de energía.

Además, la característica sobresaliente de los explosivos no es el hecho de que contiene una provisión excepcionalmente grande de energía, sino que puede liberar su energía rápidamente con la producción de sustancias gaseosas.⁴

* Su significado se encuentra en el glosario anexo.

8.2 CONCEPTOS BÁSICOS.⁹

8.2.1 CONCEPTO DE EXPLOSIVO Y EXPLOSIÓN.

Los explosivos son compuestos químicos capaces de almacenar una gran cantidad de energía química y liberarla en un tiempo muy corto, transformándola en energía mecánica y térmica, generando efectos de presión repentinos. Además de que ocurre una reacción de oxidación y reducción de los componentes químicos del explosivo.⁵

La velocidad con la que ocurre este fenómeno es fundamental, pues la energía térmica no tiene tiempo de ser disipada y queda acumulada en los gases, que la liberan de forma violenta como trabajo mecánico. Este fenómeno recibe el término de **explosión**.⁵

Las sustancias explosivas producen dos clases de reacciones violentas y luminosas: una de ellas comprende la inflamación de gases y la deflagración de líquidos y sólidos, y la otra las detonaciones. La deflagración y la llama progresan en condiciones esencialmente isobáricas en toda la sustancia reactiva.⁶

En deflagraciones de explosivos sólidos, la reacción se produce en la superficie de los granos de la sustancia y se propaga capa por capa hacia el interior. La parte que no ha sido tocada por la detonación permanece a la presión inicial. En el frente, la presión crece casi discontinuamente hasta su valor máximo y por detrás del grano, la presión disminuye gradualmente.⁶

Por medio de experimentos se ha averiguado que enfrente del dispositivo de detonación, la materia está químicamente inalterada; y detrás del componente la reacción explosiva es completa.⁶

8.2.2 TEORÍA DE LAS ONDAS DE CHOQUE.

El origen de las ondas de choque puede ser explicado con la siguiente consideración sencilla:⁶

Supóngase que un cilindro de longitud infinita está cerrado en un extremo por un émbolo movable y lleno de material del que se trate, el cual debe estar en reposo y además debe ser de composición, densidad y temperatura uniforme.

El émbolo es acelerado hacia delante a poca velocidad, se produce entonces una onda compresiva de poca amplitud en el medio contiguo al émbolo, que se propaga hacia delante a la velocidad acústica normal.

El émbolo recibe otro incremento de velocidad que hace avanzar otra onda de compresión. Su velocidad es mayor que la primera onda por razón del estado alterado del medio, y también porque la velocidad es tomada con relación al medio; así pues la segunda onda tiende a alcanzar a la primera. Supóngase ahora que el émbolo experimente varios incrementos similares de velocidad. Sucede entonces que a la postre todas las ondas alcanzan a la primera, de lo cual resulta una perturbación de amplitud finita llamada onda de choque.⁶

8.3 CLASIFICACIÓN DE EXPLOSIVOS.⁶

Los explosivos se agrupan en dos tipos principales según su potencia:

- a) **Los explosivos bajos**, que arden a velocidades de centímetros por segundo.
- b) **Los explosivos altos o instantáneos también llamados de alta potencia**, que experimentan la detonación a velocidades de entre 9 a 10 metros por segundo.⁶

8.3.1 CLASIFICACIÓN DE EXPLOSIVOS ALTOS O DE ALTA POTENCIA.⁶

Los explosivos de alta potencia, se pueden dividir de acuerdo a:

- 8.3.1.1 Su capacidad de iniciar la explosión.
- 8.3.1.2 La naturaleza de la base (orgánica o inorgánica).
- 8.3.1.3 Las mezclas entre las bases y los agentes detonantes (mezclas explosivas), denominadas Dinamitas.⁶

Los **explosivos altos** que se utilizan en la actualidad en diversos hechos delictivos, son principalmente dinamitas.⁶

8.3.1.1 DE ACUERDO A LA CAPACIDAD DE INICIAR LA EXPLOSIÓN.⁶

Se clasifican en dos grandes grupos, los explosivos iniciadores y los no iniciadores.

a) Explosivos Iniciadores:

Son aquellos compuestos que facilitan la detonación, por ejemplo: Cordón detonante (*Pentrita*^{*}), Hexolita o carga explosiva seca (Exógeno, Trinitrotolueno) y el cartucho cebo (Dinamita).

Este tipo de explosivos pueden provocar quemaduras de primer y segundo grado, además de laceraciones cutáneas; ya que al salir proyectados e incandescentes suelen ser muy peligrosos para la persona que los detona y los que circundan el área.

b) Explosivos No Iniciadores:

Este grupo comprende un gran número de compuestos químicos orgánicos e inorgánicos que se usan en la formulación de explosivos binarios, explosivos plásticos y explosivos de voladura.

Los binarios son los que se obtienen mezclando Trinitrotolueno (TNT) con otro explosivo y otro material no explosivo, o sin éste. Son muy apropiados para cargar granadas y bombas que se usan para fines militares.

Los plásticos son mezcla de uno o varios compuestos explosivos de alta potencia. Se usan por lo general para fines militares o de demolición.

Cuando se preparan este tipo de materiales, se deben proteger las vías respiratorias, ya que la inhalación de polvo y humo de estas mezclas, son muy tóxicas.

8.3.1.2 DE ACUERDO A LA NATURALEZA DE LA BASE POR LA CUAL SE CONSTITUYEN.^{6,7}

Pueden dividirse en compuestos orgánicos e inorgánicos; el nitrato de amonio es el único explosivo inorgánico importante entre los de alta potencia. Los orgánicos pertenecen a las series alifáticas y heterocíclicas. Son nitrocompuestos, nitraminas y nitratos. A continuación se describen algunos ejemplos:^{6,7}

INORGÁNICOS

Nitrato de amonio: Tiene importancia como ingrediente de explosivos para voladuras, propulsores, cargas de granadas, bombas y como fertilizante en tiempos de paz,

(Fig. 2).



Fig. 2. Estructura química del nitrato de amonio⁷

Por estar sobre balanceado en contenido de oxígeno, el nitrato de amonio no tiene calor de combustión. El nitrato de amonio que se va a usar como ingrediente de las dinamitas está en muchos casos recubierto con el 1% de cera; en algunos casos se añade durante la granulación 0.3% de carbonato de calcio.⁷

Es un explosivo tan poco sensible, que la detonación completa del material puro resulta difícil. Su sensibilidad al choque es mucho menor que la del picrato de amonio, y por eso este nitrato es poco peligroso. No es sensible al rozamiento ni al

choque de una bala de fusil y no estalla en la prueba de explosión por temperatura. En la prueba de arena sólo puede hacerse detonar parcialmente. A temperaturas ordinarias es un material muy estable; es ligeramente volátil a ciertas temperaturas, pero no más de 150°C.⁷

No es tóxico, y en este aspecto no exige precauciones para manejarlo. Es un peligro de incendio, porque como es un fuerte oxidante incrementa la intensidad y la propagación de la combustión.⁷

ORGÁNICOS.

Tetranitrometano: Es un líquido incoloro, muy volátil, de sabor desagradable; es lacrimógeno y muy tóxico. Se emplea como material para el corte de metales a elevada temperatura. Es de poca utilidad como explosivo por sí mismo. En las *pruebas de choque*^{*} es menos sensible que la nitroglicerina y esto es confirmado por la *prueba del péndulo balístico*^{*}. En la *prueba de temperatura de explosión*^{*}, se descompone sin explosión en 5 seg. Incluso a 500°C no detona; si no está comprimido es difícil iniciar la detonación.

Los valores del tetranitrometano en la *prueba de arena*^{*} y la *prueba de plomo*^{*} son excesivamente bajos y no pueden considerarse representativos. En *pruebas de fragmentación*^{*} produce 80% de los fragmentos que la nitroglicerina.⁷

Ofrece interés como ingrediente de explosivos líquidos formados de la mezcla del compuesto con un combustible líquido como tolueno, nitrobenceno o nitrotolueno. Estas mezclas son explosivas, muy potentes y muy peligrosas. En un laboratorio, la explosión de 15 gramos de una mezcla de tetranitrometano y tolueno mató a 10 personas y causó heridas en 20 más.^{7,8}

Es bastante tóxico. Los vapores irritan las mucosas de los ojos y de la nariz, su inhalación produce edema intenso en los pulmones. Los gatos expuestos a la

acción de aire con 7-25 p.p.m. de tetranitrometano murieron en 4-6 horas. La concentración máxima permisible en el aire no debe exceder de 1 p.p.m.⁷ (Fig. 3).

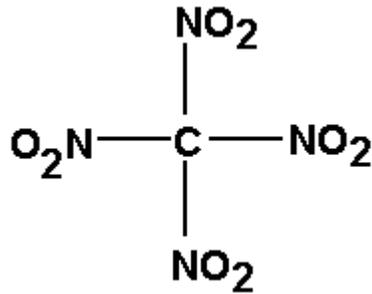


Fig. 3. Estructura Química del Tetranitrometano⁷

Etilendinitramina: Como explosivo, tiene propiedades algo singulares; tiene una velocidad de detonación mayor que la del *tretilo de aluminio*^{*} y tienen igual densidad y la misma potencia rompedora en la prueba de arena, la etilendinitramina es claramente menos sensible al choque y algo menos sensible al rozamiento y a la iniciación por la azida de plomo o el fulminato de mercurio. Según las pruebas del péndulo balístico, es algo más potente que el tretilo de aluminio; tiene también un valor más alto del calor de explosión.

La etilendinitramina no es muy tóxica, y en este aspecto no es necesario adaptar precauciones en su fabricación y manipulación. Tiene el mismo orden de sensibilidad al choque que el fulminato de mercurio, pero no detona por la llama ni por punción. Por consiguiente, no puede usarse en las *cápsulas para barrenos*.^{* 7,8} (Fig. 4).

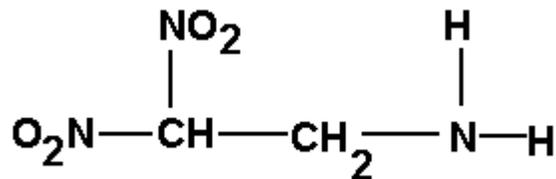


Fig. 4. Estructura química de la Etilendinitramina⁸

* Estas pruebas y conceptos son descritos en el glosario anexo.

Nitroguanidina: Se encuentra en dos formas; la forma **a**, en agujas planas y la forma **b**, obtenida en aglomerados de laminillas. El compuesto ha encontrado algún uso en cargas propulsoras en granadas para morteros de trinchera. Puesto que el nitrato de guanidina puede producirse con coque, caliza, nitrógeno atmosférico y agua, para producir nitroguanidina no es necesario disponer de recursos naturales especiales, como el petróleo, o un subproducto como el tolueno.⁸

Con un valor de 47 cm en la prueba del choque es menos sensible que el tretilo de aluminio. Es menos sensible a la iniciación que el TNT, ya que no puede ser iniciada por el fulminato de mercurio y exige una carga detonante mínima de 0.72 gramos. En cantidades mayores se hace detonar por medio de una *cápsula de barreno*.*

Su potencia rompedora es menor que la del TNT en la prueba de arena.

Es muy estable, con el mismo orden de estabilidad del TNT, y algo más estable que el tretilo de aluminio; su valor en la prueba de explosión de temperatura es 275°C, puesto que su potencia rompedora no es grande, la nitroguanidina tiene aplicación limitada como explosivo,⁸ (Fig. 5).

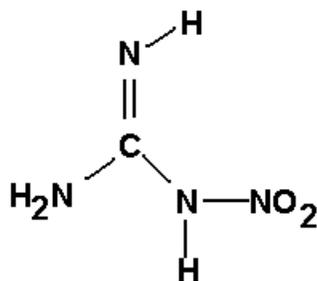


Fig. 5. Estructura química de la nitroguanidina⁸

Dinitrato de glicol: Es un líquido incoloro a la temperatura ordinaria. Se usa en la fabricación de dinamitas de temperatura de solidificación baja. Es un agente coloidógeno para la nitrocelulosa y es aún mejor que la nitroglicerina, ya que exige una temperatura ligeramente elevada para que se produzca esta acción. La

reactividad química del dinitrato de glicol es comparable a la de la nitroglicerina. Debido a su mayor solubilidad en agua es algo más susceptible a la hidrólisis que la nitroglicerina.

Los valores de la prueba de choque y del péndulo de rozamiento muestran que el glicol es mucho menos sensible al choque y al rozamiento que la nitroglicerina, pero tiene que clasificarse como explosivo peligroso.⁸

Tiene elevada potencia rompedora; en la prueba de arena, su valor es tan grande como el de cualquier otro explosivo de un solo ingrediente. Los valores de la prueba de estabilidad en vacío muestran que es mucho más estable que la nitroglicerina. De su bajo valor en la prueba de estabilidad en vacío se deduce que tiene el mismo orden de estabilidad que el tretilo de aluminio.

Debido a los riesgos el dinitrato de glicol no se transporta nunca fuera de los límites de la fábrica en los que se produce. La inhalación de sus vapores es más difícil de evitar que en el caso de la nitroglicerina, porque es más volátil. Los efectos producidos por la absorción de la sustancia son: dilatación de los vasos sanguíneos, aceleración de los latidos del corazón y fuertes dolores de cabeza. Se cree que la exposición continua puede causar lesiones en el organismo humano. Aunque es menos peligroso que la nitroglicerina en lo que respecta al choque, en la fabricación se emplea el mismo tipo de instalación y se adoptan las mismas precauciones,⁸ (Fig. 6).



Fig. 6. Estructura química del dinitrato de glicol⁸

Dinitrato de dietilenglicol: En lo que respecta a la reactividad química se parece a la nitroglicerina, pero es menos susceptible a la hidrólisis. Se inflama con

dificultad; es necesario calentar el líquido a una temperatura algo superior a la del ambiente. Cuando se inflama así, arde tranquilamente con llama amarilla luminosa. Aunque es bastante menos sensible al choque que la nitroglicerina o el dinitrato de glicol que es suficientemente sensible al rozamiento para estallar en la prueba del péndulo.⁸

Es difícil hacerlo detonar: Su potencia rompedora es poco menor que la del TNT e intermedia entre este último y la nitroglicerina.

La inhalación de los vapores o la absorción del líquido a través de la piel producen los mismos efectos que la nitroglicerina.

Si bien se ha usado en composiciones propulsoras esto ha sido a pesar de su volatilidad indeseable. Como ingrediente tiene el inconveniente de la mayor dificultad de fabricación y el costo generalmente más elevado del glicol comparado con la glicerina⁸ (Fig. 7).

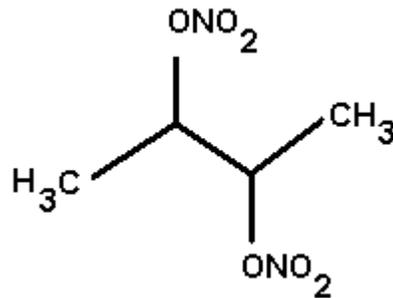


Fig. 7. Estructura química del dinitrato de dietilenglicol⁸

Nitroglicerina: Se emplea mucho en la fabricación de dinamitas y mezclas propulsoras y se usa en Medicina como vasodilatador en dosis de 0.6 mg. Puede considerarse el primer explosivo de alta potencia desde el punto de vista de su aplicación práctica,

(Fig. 8).

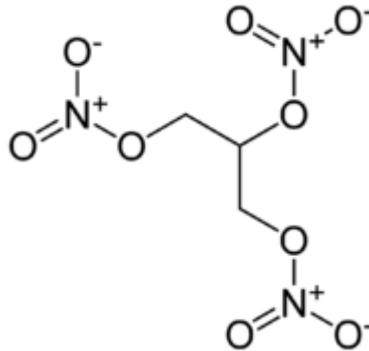


Fig.8. Estructura química de la nitroglicerina⁹.

Es un agente coloidógeno para la nitrocelulosa. Una solución acuosa de sulfuro de sodio descompone rápidamente la nitroglicerina, reacción que sirve para la destrucción de los desperdicios de los explosivos.^{8,9}

En cantidad muy pequeña no confinada arde sin explosión cuando se inflama; pero si el material está encerrado o la cantidad es suficiente para permitir un sobrecalentamiento local se produce una explosión. Tiene el mismo orden de sensibilidad al choque que la azida de plomo dextrinada y es muy sensible al choque con rozamiento. La sensibilidad al choque aumenta bastante con la temperatura, pero el sólido congelado es mucho menos sensible que el líquido; aún así se han producido accidentes cuando la dinamita congelada se sacudía mientras se descongelaba, y esto se ha atribuido a que la nitroglicerina quizá sea especialmente sensible durante la transición de la forma lábil a la forma estable. La detonación puede iniciarse incluso con pólvora negra; por consiguiente es casi tan sensible a la iniciación como la azida de plomo, el fulminato de mercurio, etc.⁹

Su potencia rompedora es una de las mayores conocidas, casi tan grande como la del dinitrato de glicol y algo mayor que la de los explosivos sólidos, como el tretilo de aluminio y el TNT, su potencia es casi tan grande como la de cualquier otro explosivo de un solo ingrediente. Esto refleja el elevado calor de explosión del compuesto, que sólo es superado por el dinitrato de glicol.⁹

En la prueba de temperatura de explosión, ocurre a 22°C. La nitroglicerina es mucho más estable que el dinitrato de glicol y los explosivos sólidos, como el tretilo de aluminio y el TNT.⁹

8.3.1.3 DE ACUERDO A LAS MEZCLAS EXPLOSIVAS (DINAMITAS).

Las dinamitas poseen una clasificación propia, resultado de la mezcla entre las bases y sus agentes detonantes. Tal y como se muestra a continuación,^{9,10} (Fig. 9).

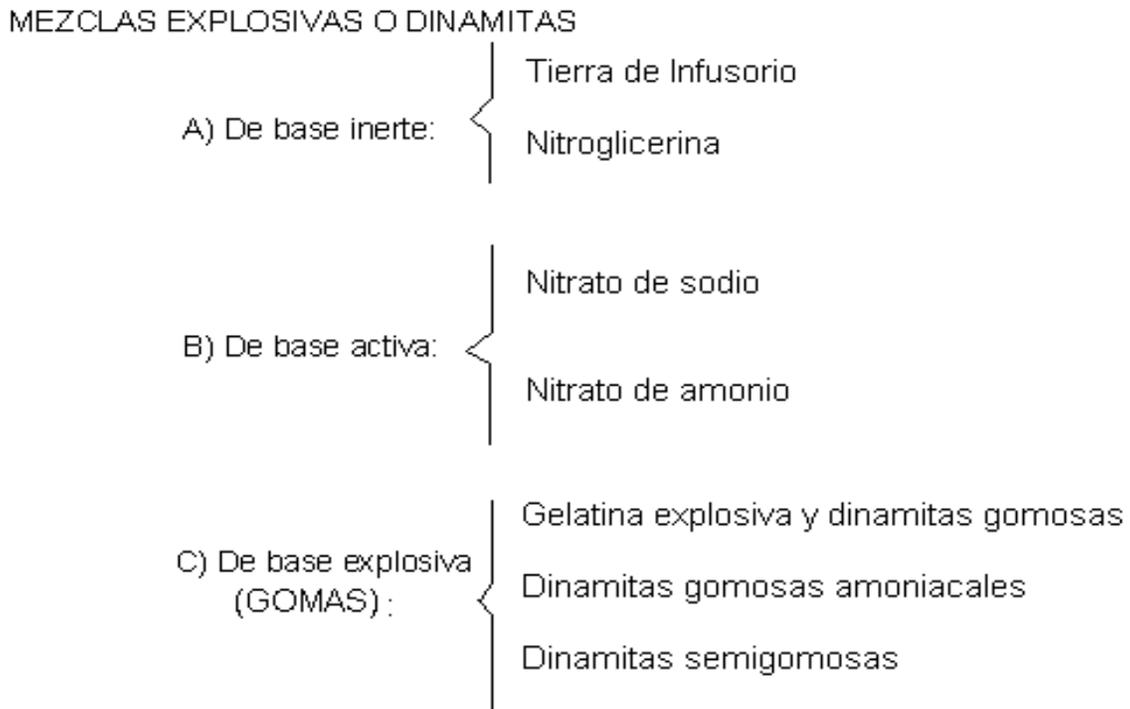


Fig. 9. Esquema de la clasificación de las Dinamitas¹⁰

A) DINAMITAS DE BASE INERTE CON TIERRA DE INFUSORIO.^{9,10}

El término dinamita se convirtió en un término genérico para los explosivos de alta potencia usados en trabajos de minería, ingeniería, en canteras, construcción de pozos, perforación de túneles y otras operaciones de voladura de superficie y subterráneas¹⁶

Alfredo Nobel descubrió que empapando la nitroglicerina en una tierra mineral porosa llamada tierra de diatomeas, tierra de infusorio o *kieselgur*, se obtenía una mezcla exenta de algunos de los inconvenientes de la nitroglicerina líquida. Al nuevo producto se le dio el nombre de dinamita de base inerte, puesto que su

base es químicamente inerte, no alteraba la reacción química de óxido reducción cuando se hacía detonar la nitroglicerina sin embargo, en una tierra porosa era mucho más fácil de manejar que la nitroglicerina líquida.

Las primeras dinamitas se clasificaban por la cantidad de nitroglicerina de la mezcla, de modo que el producto obtenido mezclando 60 partes de nitroglicerina y 40 partes de *kieselgur* se llamaba “dinamita 60%”.^{9,10}

DINAMITAS DE BASE INERTE CON NITROGLICERINA.^{9,10}

La parte de una dinamita de nitroglicerina que no es el componente o, los componentes orgánicos nitrados, suelen componerse de una mezcla de: pulpa de madera u otro material carbonáceo cuyo objeto es absorber la nitroglicerina líquida; nitrato de sodio para suministrar oxígeno disponible al material carbonáceo, y carbonato de calcio, óxido de cinc para neutralizar los indicios de acidez que puedan producirse por la descomposición de los nitratos presentes. Es conveniente que el material absorbente combustible y el material oxidante estén en proporciones equilibradas. Debe haber suficiente nitrato para oxidar completamente el material combustible. Si hay demasiado nitrato el explosivo produce óxidos de nitrógeno como productos de la explosión y no libera tanta energía. La existencia de una cantidad excesiva de absorbente combustible origina cantidades excesivas de monóxido de carbono en los gases producidos en la explosión. La presencia de grandes cantidades de estos gases es un inconveniente, sobre todo cuando la dinamita se usa en trabajos subterráneos de minería la envoltura del explosivo interviene en las reacciones que se producen en la explosión; por consiguiente, también se tiene en cuenta este factor al formular las dinamitas. Se emplea un pequeño porcentaje adicional de nitrato de sodio con el fin de que la entrada del papel o la parafina de la envoltura de la reacción no produzcan un aumento en la cantidad de monóxido de carbono.¹⁰

Las dinamitas sencillas poseen una velocidad relativamente elevada de detonación que aumenta a medida que crece la cantidad de nitroglicerina de la formula. Tienen también buenos volúmenes de gases.¹⁰

Las dinamitas sencillas se usaron en los trabajos de minería y de cantería; en rocas duras y resistentes sin ser lo bastante tenaces para exigir el uso de la gelatina explosiva. El costo de las dinamitas sencillas es algo mayor que otros explosivos que dan resultados sustancialmente iguales en trabajos de voladura, en los últimos años su uso ha sido suplantado en gran parte por las “dinamitas amoniacaes” y las “dinamitas gomosas amoniacaes”.¹⁰

B) DINAMITAS DE BASE ACTIVA CON NITRATO DE SODIO.

Pronto se descubrió que sustituyendo el *kieselgur* por otros minerales podían hacerse explosivos aún más potentes. Por ejemplo: empleando una mezcla de nitrato de sodio finamente pulverizado, pulpa de madera y nitrato de amonio, se obtenía un explosivo que resultaba más potente que la dinamita primitiva, que contenía la misma cantidad de nitroglicerina. Estos explosivos se llamaron “dinamitas de absorbente activo” o de base activa, para distinguirlas de las primeras dinamitas.¹⁰

Estas dinamitas son llamadas “dinamitas amoniacaes” o “dinamitas de nitrato de amonio”, donde cantidades de nitrato amoniacal reemplazan una parte de la nitroglicerina y también parte del nitrato de sodio que este contiene. En la medida en que el nitrato de amonio reemplaza al nitrato de sodio y la nitroglicerina, aumenta la cantidad de gases producidos por el explosivo. Casi todos los explosivos de voladura contienen cantidades sustanciales de nitrato de amonio.¹⁰

DINAMITAS DE BASE ACTIVA CON NITRATO DE AMONIO (AMONIACALES).¹⁰

Contienen nitrato de amonio que reemplaza una parte del nitrato orgánico. Puesto que el nitrato de amonio tiene una potencia explosiva exterior a la de nitroglicerina, es necesario emplear en la fórmula más nitrato de amonio que la cantidad de nitroglicerina que reemplaza.¹⁰

Los otros componentes son los mismos que las dinamitas sencillas; suele emplearse una cantidad ligeramente mayor de antiácido porque las mezclas de nitrato de amonio y nitroglicerina producen más acidez que las mezclas de nitrato de sodio y nitroglicerina.

Son muy usadas en minas y canteras. Aunque son algo menos resistentes al agua que las dinamitas sencillas y bastante menos resistentes al agua que las dinamitas gomosas, su resistencia al agua es suficiente para la mayoría de los fines de minería y cantería. Tienen excelentes características tanto en lo que respecta al vigor del golpe que producen en el instante de la detonación (potencia rompedora) como la presión sostenida al efecto de empuje que sigue al choque (volumen de gases). Puesto que las dinamitas amoniacaes son algo más baratas que otros explosivos, no sólo tomando como base el peso, sino también con arreglo a la cantidad real de energía que proporcionan, son hoy explosivos de voladura de mucho uso en las operaciones ordinarias en minas y canteras.^{10,11}

C) DINAMITAS DE BASE EXPLOSIVA (GOMAS).¹⁰

En 1875 Nobel descubrió otra manera de hacer explosivos sólidos con nitroglicerina líquida utilizando la acción coloidógena de la nitroglicerina sobre la nitrocelulosa; basada en el uso de nitrocelulosa con un contenido de nitrógeno que es convertido por la nitroglicerina en una masa gelatinosa. Cuando se hacen mezclas de 88 a 92 partes de nitroglicerina y 12 a 8 partes de nitrocelulosa

soluble, resulta un producto firme que se conoce como gelatina explosiva; es un explosivo especialmente potente para barrenos.¹⁰

Estas mezclas se denominan “dinamitas gomosas”, se caracterizan por su mayor densidad y resistencia al agua que las dinamitas ordinarias de absorbente activo con nitrato de sodio ó pequeñas cantidades de nitrato de amonio.¹⁰

GELATINA EXPLOSIVA Y DINAMITAS GOMOSAS.¹⁰

La gelatina explosiva consiste en nitrocelulosa con aproximadamente 12% de nitrógeno asociada con nitroglicerina para formar un gel bastante firme.

La relación usual es aproximadamente 11.5 partes de nitroglicerina por 1 parte de nitrocelulosa soluble. El otro componente de la gelatina explosiva es una pequeña cantidad de un material antiácido, como carbonato de calcio, carbonato de magnesio y óxido de zinc.

Las dinamitas gomosas forman una serie de explosivos de la que la gelatina explosiva es miembro “100%”, y cada una de las otras variedades es una mezcla de nitroglicerina algo menos gelatinizada y un absorbente activo. En las dinamitas gomosas de una potencia menor se usa azufre como parte del absorbente activo.¹⁰

Las dinamitas gomosas se caracterizan por una densidad elevada y una resistencia excelente al agua. Son explosivos potentes desde el punto de vista del volumen de los gases producidos y de la potencia rompedora. Su uso más importante es en las operaciones y en los trabajos de exploración sísmica. En los últimos años las dinamitas gomosas han reemplazado a las dinamitas sencillas porque son menos sensibles a la detonación, ejercen una mayor potencia

explosiva como fuerza de empuje y conservan velocidades de detonación suficientemente grandes.^{10,11}

DINAMITAS GOMOSAS AMONIACALES.¹⁰

Se formulan para reunir, las mejores cualidades de las dinamitas sencillas y de las dinamitas amoniacaes, consiste en una dinamita amoniacal en la que la nitroglicerina existe en forma de un coloide de nitrocelulosa. No tienen una resistencia al agua igual a la de las dinamitas gomosas, pero resisten mejor el agua que las dinamitas amoniacaes.

DINAMITAS SEMIGOMOSAS.¹⁰

Tienen una composición intermedia entre la de las dinamitas gomosas amoniacaes y de las dinamitas de nitrato amoniaco, y son dinamitas amoniacaes a las que se ha añadido nitrocelulosa para formar un gel duro. Físicamente, las dinamitas semigomosas son más plásticas que las amoniacaes, poseen menor sensibilidad en las pruebas de rozamiento y de choque que las dinamitas gomosas. Sin embargo, su sensibilidad es suficiente para asegurar una respuesta satisfactoria a la acción de una carga detonante.¹⁰

8.3.2 POTENCIA DE LAS DINAMITAS.¹¹

La cantidad de energía que produce un explosivo puede determinarse por el cálculo partiendo de los factores termoquímicos de los componentes y de los productos de la reacción, o bien inflamando una porción del explosivo con una fuerte bomba calorimétrica construida especialmente.

La manera como un explosivo comercial de voladura desarrolla su energía en la explosión suele ser una guía mucho más importante para averiguar su rendimiento en cualquier clase de trabajo especial que la energía total del explosivo medida en una bomba calorimétrica.

Las dinamitas normales son intermedias, entre las gomosas y las amoniacaes y muestran un empuje excelente.

Los explosivos de nitrato de amonio encuentran su uso en los trabajos de voladura en que no se necesita una potencia voladora muy grande y lo que se desea es un empuje grande; para estos trabajos dan excelentes resultados.

Para los trabajos que exigen el máximo efecto posible de fragmentación suelen dar excelentes resultados la gelatina explosiva y las dinamitas gomosas. El encerramiento es necesario para el tipo de descarga que consiste en poner la carga del explosivo directamente o no ejerce toda su potencia explosiva.¹¹

8.3.3 USOS DE LOS EXPLOSIVOS.¹¹

Los explosivos tienen características importantes, que determinan su uso en aplicaciones específicas.

Entre esas características están la facilidad con la que pueden ser detonados y su estabilidad en determinadas condiciones de calor, frío y humedad. El efecto despedazador o potencia rompedora de un explosivo depende de la velocidad de detonación.¹¹

Son extremadamente eficaces para la demolición militar y para ciertos tipos de voladuras como es el caso de la cantería y minería, donde el objetivo es desalojar grandes piezas de roca o mineral, deben emplearse explosivos con una velocidad de detonación más baja y con una potencia rompedora menor que la nitroglicerina.¹¹

Se utilizan también en la elaboración de fuegos artificiales, en aparatos de señalización y para hacer remaches y moldear metales; como propulsores para proyectiles y cohetes, como cargas explosivas para la demolición, y para hacer proyectiles, minas y bombas para actos terroristas.¹¹

8.4 ANÁLISIS FORENSE DE LOS EXPLOSIVOS

8.4.1 PROCEDIMIENTO EN EL LUGAR DE LOS HECHOS.¹²

En primer lugar, para poder analizar todo este proceso, es de vital importancia definir quienes son los personajes o dependencias que intervienen en la investigación de un presunto hecho delictivo.

ORGANISMOS QUE PARTICIPAN EN EL LUGAR DE LOS HECHOS.

➤ EL MINISTERIO PÚBLICO.

El Ministerio Público es quien ostenta en forma imparcial y sin apasionamiento, el monopolio del ejercicio de la acción penal y su prosecución en la secuela procesal para obtener la reparación del daño causado a la esfera jurídica de la sociedad, por conductas delictuosas cometidas por alguno de sus integrantes, o bien por el reconocimiento fehaciente por la autoridad competente de la inocencia del procesado, es por ello que la Institución del Ministerio Público es de buena fe.

Sus funciones son:

- ❖ Investigar y perseguir los delitos del orden común, así como a las personas implicadas en hechos delictivos.
- ❖ Iniciar, integrar y perfeccionar las averiguaciones previas conforme a los hechos obtenidos de la investigación.
- ❖ Ordenar e instruir a la Policía Judicial y Servicios Periciales para la investigación y persecución de los hechos constitutivos de delito.
- ❖ Brindar atención al público, así como proporcionar orientación legal en la esfera de su competencia.
- ❖ Ejercitar la acción penal ante los órganos jurisdiccionales competentes.^{12,13,14}

AUXILIARES DIRECTOS DEL MINISTERIO PÚBLICO.

- LA POLICIA JUDICIAL
- SERVICIOS PERICIALES

- Peritos En Criminalística De Campo

- Fotógrafo Forense

- Peritos En Dactiloscopia

- Peritos En Química Forense

- Peritos En Hematología Forense

- Peritos En Genética Forense, Etc.

- **POLICIA JUDICIAL.**^{12,13.14}

La Policía Judicial es el órgano de la procuraduría General de Justicia del Distrito Federal, que conforme al artículo 21 de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, tiene la responsabilidad de auxiliar al Ministerio Público en la investigación y persecución de hechos delictivos del orden común que afecten a la ciudadanía del Distrito Federal.

Asimismo, desarrolla las prácticas necesarias para la debida integración de la Averiguación Previa y cumple con las investigaciones, notificaciones, detenciones y presentaciones que emite el Agente de Ministerio Público, a la vez ejecuta las ordenes de aprehensión, los cateos y otros mandamientos que emiten los órganos jurisdiccionales.

Del mismo modo recaba información y evidencias del caso a investigar, preservando el lugar de los hechos para facilitar el acceso ministerial y pericial, además, clasifica y analiza la información recabada para presentar los resultados de la indagatoria o investigación llevada a cabo, a través de informes que emite al

Agente del Ministerio Público que solicita la intervención, utilizando para el cumplimiento de sus funciones las técnicas y métodos que los llevan a encontrar los indicios y la verdad histórica del desarrollo de los hechos delictivos cometidos por un probable responsable.

➤ **SERVICIOS PERICIALES.**^{12,13,14,15}

Así pues el perito, el experto en un arte, oficio, técnica o ciencia, debe de tener la capacidad suficiente y adecuada para responder las interrogantes que el encargado de administrar y/o procurar justicia o cualquier autoridad le plantee.

Los peritos, de acuerdo a su especialidad, actuarán en distintas áreas de trabajo esto según el hecho y el tipo de indicio que se investiga y se analiza.

LUGAR DE LOS HECHOS.

Es aquel espacio o área en el cual se localiza aquel material sensible, significativo o indicio, que por sus características, situación, ubicación y consistencia indica que, en ese lugar se desarrollo una conducta probablemente delictuosa.

En concordancia con esta idea, se deriva que el lugar de los hechos no tiene por qué ser único.^{12,13,14}

Se denomina lugar de los hechos primario, al lugar donde se encuentran los indicios post-exposición viables para realizar el análisis, ya que suele ser donde se inicia la investigación. Sin embargo, pueden existir dos o más lugares de los hechos, denominados secundarios, y suelen estar en relación a:

- Lugar desde donde se trasladó el artefacto o mezcla explosiva.
- Lugar donde se produjo el ataque
- Lugar donde fallecieron las víctimas
- Lugar donde se descubre cualquier indicio

- Vehículo usado para transportar el artefacto explosivo
- Ruta de huída de los probables responsables

LUGAR DEL HALLAZGO.

Es aquel espacio o área en el cual se localiza aquel material sensible, significativo o indicio, que por sus características, situación, ubicación y consistencia nos indica que ahí, en ese lugar, se desarrolló una conducta probablemente delictuosa y que puede o no estar relacionado con el hecho.^{12,13,14,15,}

ANÁLISIS DEL LUGAR DE LOS HECHOS POST-EXPLOSIÓN.^{16,17}

Desde el punto de vista forense, después de que se presenta una explosión, uno de los puntos fundamentales es salvaguardar el área y a las personas de posibles derrumbes o explosiones subsecuentes; asegurando así la integridad de los peritos que analizaran el lugar de los hechos, ubicando los indicios vitales que indican el origen y el tipo de explosivo utilizado.

En el caso de una explosión, los peritos deben vestir cierta indumentaria, como son guantes de látex, casco, mascarilla de oxígeno, goggles y zapatones para cuidar su integridad física y preservar los indicios que se encuentran en el lugar de los hechos.¹³

Por lo general los procedimientos de análisis dependen del lugar donde ocurra la explosión, se clasifican en tres:

- Lugares abiertos
- Lugares cerrados
- Vehículos.^{16,17}

LUGARES ABIERTOS. ^{16,17}

Estos se van a definir, como aquellos que no están delimitados, pudiendo ser la vía pública, parques, bosques carreteras, etc.

El área debe estar previamente protegida y preservada, en una zona de por lo menos 50.0 metros de diámetro, tomando como centro el sitio de los hechos o del hallazgo, se observa en forma preliminar desde un punto periférico, para así percibir la información general.

Posteriormente y una vez seleccionadas las áreas por donde se van a realizar los desplazamientos, se debe escoger el método que se va a utilizar para la búsqueda, y localización de los indicios, los cuales se señalizan y fijan adecuadamente.

En éste tipo de lugares lo conveniente es comenzar la búsqueda desde el sitio donde se encuentre el indicio principal, para posteriormente hacer la observación de la periferia al centro, para que así no quede duda y tener la seguridad de que nada paso inadvertido.

Si es necesario extender la búsqueda en las zonas adyacentes, en éste tipo de lugares es conveniente que se cuente con la ayuda de más personal para así poder cubrir el lugar en el menor tiempo posible, para que los indicios no sufran alteraciones por el medio ambiente. ^{16,17}

LUGARES CERRADOS. ^{16,17,18}

Cuando hablamos de lugares cerrados, nos referimos a todos aquellos que están confinados en un espacio determinado, pudiendo ser casas habitación, departamentos, oficinas, locales comerciales, etc.

La búsqueda comienza realizando una observación general desde la entrada principal, para así poder seleccionar las áreas por donde se va realizar el

desplazamiento, indicando cuales serán las vías de acceso hasta el interior del inmueble.

Una vez cumplido con lo anterior, se puede determinar que método se va a utilizar para la búsqueda de indicios, o si se acerca directamente hasta donde se encuentre el indicio principal, el cual pudiera ser un cadáver, un mueble forzado, un arma etc.

VEHÍCULOS. ^{17,18}

En el exterior del vehículo:

En el cual se debe revisar su parte frontal, costado derecho, costado izquierdo, parte posterior, toldo, cajuela, parte baja del vehículo, espejos retrovisores laterales y superficies de vidrios externas.

En el interior del vehículo:

En éste se examinan, manijas de puertas, costados de puertas, asientos., espejo retrovisor parte anterior y posterior, espejo de visera, volante, palanca de velocidades, el tablero, guantera, cenicero, piso, debajo de las alfombras y todas las áreas de vidrio internas. ^{17,18}

8.4.1.1 DEFINICIÓN DE INDICIO.

Se conoce como **indicio**, aquel material sensible y significativo relacionado con un presunto hecho delictuoso, el cual una vez estudiado se convierte en evidencia; sin importar el tamaño del material encontrado.^{18,19,20,22}

Así:

Indicio → objeto o material.

Y a su vez:

Vestigio → indicio → evidencia

Los indicios son el objeto de estudio de la **criminalística** que es la ciencia de la investigación de los hechos delictivos. El estudiar los indicios nos ayuda a precisar:^{18,19}

- Si existió o no el presunto hecho delictuoso.
- A establecer la identidad de la víctima, victimario e involucrados.
- A relacionar al victimario con el lugar de los hechos y con la víctima.
- A determinar las circunstancias bajo las cuales se llevó a cabo el hecho.^{20,21,22}

8.4.1.2 IDENTIFICACIÓN DE INDICIOS POST-EXPLOSIÓN.

Puede ser difícil reconocer indicios en las explosiones, debido a la combinación de residuos físicos, químicos y biológicos. Algunos investigadores tienen la impresión de que cuando se produce una explosión, todos los componentes del artefacto explosivo, así como el explosivo en sí, se consumen o son destruidos, sin embargo, debe considerarse la posibilidad de que permanezca material intacto evaluable. El personal investigador debe tener la capacidad para reconocer y

preservar los indicios, mediante el empleo de estrategias de búsqueda, embalaje y conservación.^{19,20}

Un residuo es explosivo si presenta una de las siguientes propiedades:

- a. Formar mezclas potencialmente explosivas con el agua.
- b. Ser capaz de producir fácilmente una reacción o descomposición detonante o explosiva a 25 °C y 1 atm.
- c. Ser una sustancia fabricada con el objetivo de producir una explosión o efecto pirotécnico.²⁰

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), considera a los residuos explosivos como un sub-grupo de los residuos reactivos.^{20,21}

VESTIGIOS DE ARTEFACTOS EXPLOSIVOS^{21,22,23}

Se consideran como vestigios de artefactos explosivos, los siguientes materiales:

- Detonadores
 - Detonadores de Mecha
 - Detonadores Eléctricos
 - Detonadores No Eléctricos
- Mecanismos de temporización
- Restos de la carga explosiva
- Bases plásticas
- Restos de carcasas
- Mechas
- Cordones detonantes

Otros vestigios que podemos encontrar y que nos ayudan a identificar una víctima o victimario son los restos de prendas, calzado, restos humanos e incluso cuerpos.^{23,24}

En la actualidad las técnicas y el equipo disponibles para analizar explosiones y atentados, son mucho más sensibles que en el pasado, pero pueden representar un inconveniente si se confunde la evidencia con las cantidades traza de material contaminante, que no poseen relación directa con el evento. Las botas, ropa, herramientas e incluso vehículos deben estar conscientes de este problema cuando realizan la investigación.²³

Es ampliamente recomendable aplicar protocolos específicos que eviten cualquier tipo de contaminación. Además de recopilar las pruebas en los bombardeos e incendios, los investigadores se encargan de determinar lo que realmente ocurrió en la escena. Los objetivos primordiales son determinar el tamaño de la bomba, donde se colocó, como se ha activado, de que se compone y quien es el responsable.^{23,24}

8.4.1.3 EMBALAJE DE INDICIOS POST-EXPLOSIÓN.²⁵

Una vez que el indicio ha sido identificado, debe ser debidamente recogido y colocado en contenedores seguros para trasportarlos al laboratorio.

Estos contenedores pueden ser bolsas de plástico, latas metálicas o tarros de vidrio. El tipo de contenedor por lo general depende del tipo de indicio que se va a contener.

Las bolsas de plástico no son adecuadas para materiales orgánicos porque tienden a pasar a través de estas y se evaporan. En la mayoría de las explosiones, los indicios se colocan en bolsas o latas metálicas.

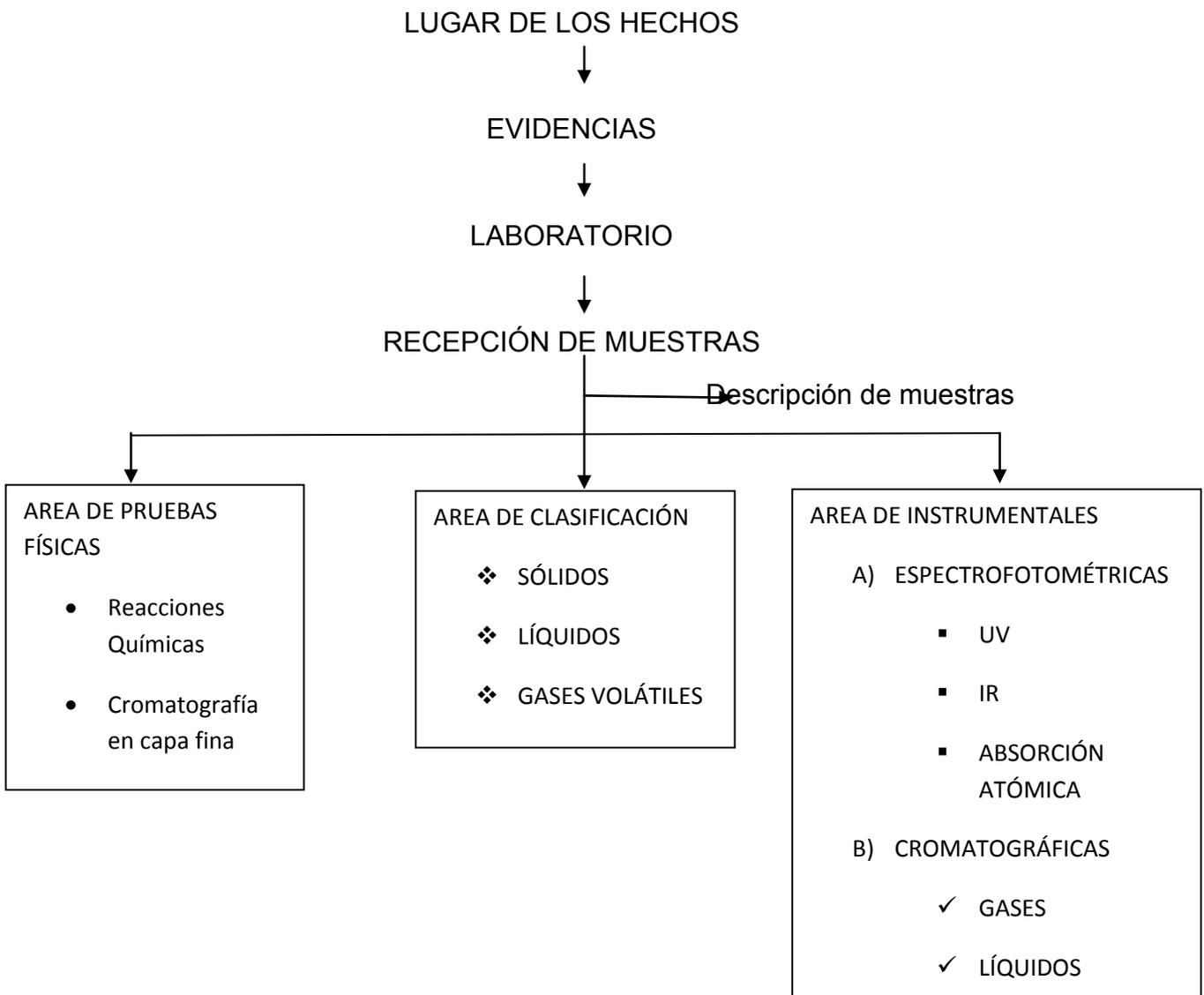
Usando contenedores adecuados se mantiene el estado original de las muestras y con ello se evita la contaminación de los indicios.²⁵

8.4.1.4 ENVÍO DE INDICIOS AL LABORATORIO (CADENA DE CUSTODIA).

En un presunto hecho delictuoso, después de obtener la posible evidencia del lugar de los hechos, las muestras deben resguardarse para trasladarse al laboratorio de análisis forense.^{19,20,22,23}

El proceso anterior recibe el nombre de: *Cadena de Custodia*.

De manera general, el proceso de *cadena de custodia* es el siguiente:^{22,23}



Cuando una muestra ingresa al laboratorio se toman en cuenta datos como la historia y el estado físico, para determinar el tratamiento adecuado.^{22,23}

MUESTRA → TRATAMIENTO→

- ❖ EXTRACCIONES
- ❖ PRUEBAS DE ORIENTACIÓN
- ❖ CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA
- ❖ PRUEBAS DE CONFIRMACIÓN

Posteriormente se procede a la identificación del artefacto explosivo, sus componentes (mediante la técnica de IR), y de ser posible su cuantificación, por medio de técnicas espectrofotométricas (UV, absorción atómica), cromatográficas (gases, líquidos) e incluso con sistemas acoplados (gases-masas) y recientemente espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (EM-FPAI ó ICP-MS por sus siglas en Inglés).^{22,23,24,25}

8.4.2. ANÁLISIS EN EL LABORATORIO.

8.4.2.1 ANÁLISIS GENERAL.

Una vez que el laboratorio recibe las muestras, se pueden hacer diversos tipos de análisis. Lo primero que se hace es un examen visual de los desechos y fragmentos del aparato; los trozos pequeños y piezas se separan y si es posible se identifican.^{23,24,25}

El forense examinador debe buscar, entre otras cosas, un mecanismo de temporización, circuito y carcasa. Al inspeccionar los fragmentos, su tamaño y el tipo de daño que está presente, es posible deducir diversas cuestiones sobre el dispositivo, es decir, la clase de explosivo que se utilizó y si funcionó correctamente.

Mientras se buscan las piezas, también se hace la comprobación de residuos en cada una de ellas, así como los signos de que no exista material explosivo adicional. En este punto del análisis, se pueden realizar pruebas químicas colorimétricas presuntivas para comenzar a estudiar el dispositivo presente; estas pruebas solo pueden orientar, a la realización de nuevas pruebas se debe realizar con el fin de identificar concluyentemente al explosivo.

No hay pruebas presuntivas de color para desechos de incendios, por lo que se utilizan otras metodologías para determinar si un inflamable esta presente. En algunos casos, un efecto de arcoíris se observa en el agua en caso de que un hidrocarburo esté presente en los desechos. Es importante conocer con que metodología se analizan los explosivos, el primer paso generalmente consiste en realizar una prueba presuntiva de color e independientemente de que el explosivo tenga una base orgánica o inorgánica, estas pruebas ayudan a su identificación.^{23,24,25}

Una vez que los residuos se han recuperado hay varias formas de analizarlos. Algunos laboratorios utilizan el microscopio de luz polarizada (MLP), para identificar explosivos, mientras que otros prefieren un enfoque más instrumental. Aunque ambas técnicas son consideradas como confirmativas, los resultados obtenidos varían enormemente. El MLP, arroja datos que pueden ser analizados visualmente y se basa en una buena capacitación individual para interpretar los datos correctamente. Por su parte, el análisis instrumental presenta diferentes datos, y una técnica puede complementar a otra.²⁵

8.4.2.2. TÉCNICAS PRESUNTIVAS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE EXPLOSIVOS.

Cuando se intenta caracterizar los residuos de explosivos de alta potencia para rastrear la posible composición de la mezcla explosiva, el paso más crítico en el análisis es la ubicación, ya sea en el lugar de los hechos o en el laboratorio, de materiales que puedan contener residuos de explosivos intactos o residuos de características de un material explosivo en particular.²⁵

Cuando la muestra llega al laboratorio, la separación y concentración de los analitos se convierte en un objetivo crucial. Los objetivos de este paso son:

- ✓ La separación del analito de la muestra dependiendo de la matriz en que se encuentra.
- ✓ Al mismo tiempo, concentrar el material de interés para el análisis.
- ✓ Los vapores o partículas que participan son esenciales para la detección de los materiales presentes en bajas cantidades.²⁵

Técnicas de extracción y concentración de la muestra o analito.

Generalmente se utilizan los siguientes métodos de limpieza para extraer la muestra de los vestigios de artefactos explosivos:

- ✓ limpieza en seco (uso de la aspiradora para los polvos ó sólidos).

- ✓ limpieza con disolventes como etanol y acetona.
- ✓ limpieza con solución de ácido nítrico al 3% para compuestos inorgánicos.^{25,26}

Los estudios se han llevado a cabo en relación con las fuerzas adhesivas de explosivos y de otras partículas a la superficie de los residuos. En algunos estudios, se pudo comprobar que diminutas cantidades de un explosivo (*pentrita*), se encontraban en las huellas dactilares de un sospechoso, que estaban adheridas a la superficie de un objeto, utilizando un espectrómetro de movilidad iónica (EMI). Se informó que menos de 1 ng del explosivo fue extraído de la transferencia de las huellas dactilares.^{25,26}

Existen dos técnicas prometedoras para la eliminación y la concentración de un analito en una matriz:^{26,27}

- Microextracción en Fase Sólida (MEFS). Muy poco utilizada por la baja concentración de muestra obtenida después del proceso.^{26,27}
- Microextracción utilizando un disolvente (MED): Se utiliza para la remoción de explosivos de matrices complejas utilizando CO₂ líquido u otro fluido supercrítico (agua, metanol, etanol o acetona) como disolvente. La MED proporciona la penetración del líquido, lo que le otorga la ventaja de obtener mayor concentración del analito y mejora la eliminación del disolvente. La modificación del fluido con los aditivos pueden aumentar la selectividad y la disminución de extraer contaminantes potenciales. En la actualidad, la principal limitación de la MED es su incapacidad para manejar muestras mayores que unos pocos mL.

Si bien no es aplicable a los grandes fragmentos de desechos, la técnica resulta atractiva para los materiales tales como el suelo, fibras de diversas prendas, etc. La extracción de disolvente orgánico del suelo, por ejemplo, requiere mucho tiempo y produce complejos altamente contaminados, además de que estas soluciones pueden crear problemas con los instrumentos analíticos.

La MED es rápida y las muestras extraídas están limpias de sólidos.^{26,27}

Técnicas colorimétricas y de cromatografía en capa fina (CCF).²⁸

El uso de la CCF como técnica presuntiva de mezclas explosivas, proporciona los datos necesarios para la identificación única de nitratos, como la monometilamina y nitrato de monoetanolamina, específicos para explosivos de alta potencia; utilizando Ninhidrina y Fluoresceína que reaccionan sólo con aminas primarias y permite que se observe una coloración rosada en la placa al ser revelada. La placa se compara con estándares de los posibles nitratos después de que aparece el color.^{28,29}

También se puede utilizar la prueba de la mancha de Griess, que generalmente se utiliza para determinar si un arma de fuego fue disparada recientemente, pero puede utilizarse para identificar la presencia de iones nitrito en vestigios de artefactos explosivos en los que se concentran en grandes cantidades. Se utilizan hisopos de algodón y disolventes supercríticos para extraer la muestra, que posteriormente se someterá a la prueba.³⁰

En esta reacción, los nitritos reaccionan con ácido sulfanílico, formando el ácido 4-diazobencensulfónico, el cual se condensa posteriormente con la adición del reactivo de α -naftilamina, dando como resultado una coloración rojo-violeta (reacción positiva).³⁰ (Fig. 10).

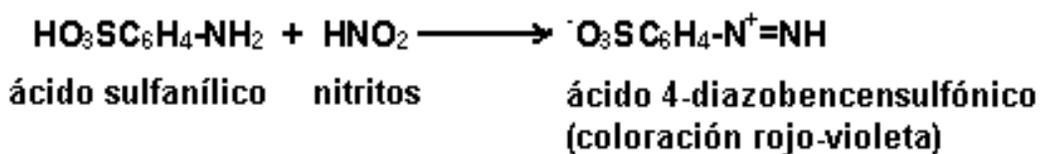


Fig. 10. Reacción de Griess³⁰

Recientemente se propuso un ensayo espectrofotométrico para determinar ciclotrimetilentrinitramina (RDX) en residuos de mezclas explosivas, utilizando una variante de la reacción de Berthelot. La cual consiste en una reducción de la mezcla explosiva con ácido clorhídrico, seguido de una neutralización de los

productos de la reducción, que producen amoníaco y aminas de bajo peso molecular, las cuales se hacen reaccionar con fenol y un agente clorante (hipoclorito de sodio) en medio alcalino, la reacción produce un tinte azul intenso con una absorción a 631 nm.

La absorptividad molar y el límite de detección para RDX fueron $(1,08 \pm 0,04) \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $0,18 \text{ mgL}^{-1}$, respectivamente. El método se puede aplicar a las mezclas sintéticas de RDX y trinitrotolueno (TNT) en proporciones variables, se demostró que había una mínima interferencia del TNT, ya que la reacción de Berthelot no reacciona a las anilinas meta sustituidas derivadas del TNT. El método propuesto fue aplicado con éxito para fines militares.

La absorptividad molar del RDX fue mucho mayor que la de los compuestos de amonio y nitrato; por lo que, el RDX podría ser efectivamente separado de estos compuestos en las mezclas del suelo, basado en las diferencias de solubilidad.

El método de Berthelot- RDX fue validado estadísticamente, utilizando las mezclas de los compuestos contra un estándar.³¹

Detectores de explosivos de quimioluminiscencia (DEQL).

Los detectores de explosivos pueden desempeñar un papel en la localización de evidencias en la escena y la mejora de la calidad de las pruebas presentadas para su examen. Una gran parte de la obra con detectores de explosivos se ha dirigido hacia la seguridad de la aviación.

Los canadienses llevaron a cabo un estudio con diferentes detectores de rastros de explosivos, tanto en el laboratorio y en los aeropuertos. Como resultado del estudio se concluyó que el mejor detector era el de quimioluminiscencia (DEQL), que se utiliza para la inspección de equipajes, reemplazando a las técnicas de inspección de equipaje de uso frecuente, con la dispersión angular de difracción de rayos X.³²

8.4.2.3 TÉCNICAS ANÁLITICAS CONFIRMATIVAS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE EXPLOSIVOS.

Algunas de las técnicas empleadas para la detección y cuantificación de las mezclas explosivas de alta potencia son: Técnicas espectrofotométricas (UV, IR, Absorción atómica), Cromatográficas (gases, líquidos) e incluso con sistemas acoplados (gases-masas, EM-FPAI).³³

ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS) ³⁴

La **espectroscopia ultravioleta-visible** o **espectrofotometría ultravioleta-visible** (UV/VIS). Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercano (UV) e infrarrojo cercano (IRC) del espectro electromagnético.

La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas, (Fig. 11).

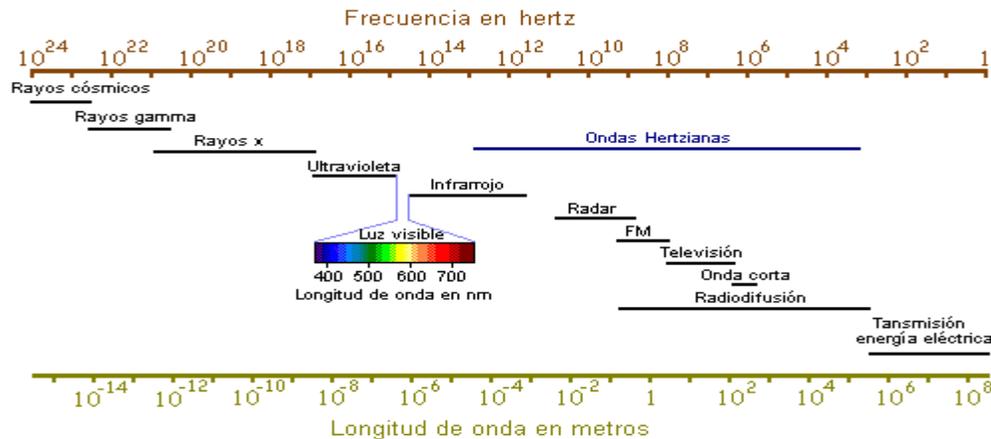


Fig. 11. Espectro electromagnético³⁴

La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido y reactividad de una

sustancia.

Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

El principio de la **espectroscopia ultravioleta-visible** involucra la absorción molecular de radiación ultravioleta – visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 nm.

La luz visible es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el visible así como en el UV, como es el caso del β -caroteno.^{34,35}

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz (I_0) es atenuada hasta I . Esta fracción de radiación que no ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia:

$$(T) (T = I/I_0).$$

Para efectos prácticos, se utiliza la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia, lo anterior, por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente ($A = -\log T$).^{34,35}

El espectrofotómetro ultravioleta-visible³⁵

El espectrofotómetro es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida

de soluto, y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia, (Fig. 12).



Fig. 12. Espectrofotómetro UV-VIS³⁵

Todas las sustancias pueden absorber energía radiante. El vidrio, que parece ser completamente transparente, absorbe longitudes de onda que pertenecen al espectro visible; el agua absorbe fuertemente en la región del IR. La absorción de las radiaciones UV, visibles e IR depende de la estructura de las moléculas, y es característica para cada sustancia química. El color de las sustancias se debe a que absorben ciertas longitudes de onda de la luz blanca que incide sobre ellas y sólo dejan pasar a nuestros ojos aquellas longitudes de onda no absorbida. Esta espectrofotometría utiliza radiaciones del campo UV de 80 a 400 nm, principalmente de 200 a 400 nm (UV cercano) y de luz visible de 400 a 800 nm, por lo que es de gran utilidad para caracterizar las soluciones en la región ultravioleta-visible del espectro. Se rige por una ley muy importante: la ecuación de Lambert- Beer.^{34,35}

Ley de Lambert- Beer^{34,35,36}

Una expresión para la ecuación de Lambert- Beer es la siguiente: $I_t / I_0 = 10^{-klc}$ donde:

I_t = es el rango de luz captado por el tubo de fotocolorimetría.

I_0 = es el rango de luz que sale del tubo de fotocolorimetría y que va a llegar a la celda

fotoeléctrica donde es captada y medida.

k = es la capacidad de captación del haz del campo electromagnético.

l = es la longitud del tubo de fotocolorimetría en cm.

c = es la concentración de la muestra ya ubicada en el tubo de fotocolorimetría.

La ley de Beer permite cuantificar la concentración de una muestra por UV, también puede ser expresada de la siguiente manera: $A = \epsilon Cl$

- A : Absorbancia
- ϵ : Coeficiente de extinción (Característico de cada sustancia).
- l : Largo del paso de la celda (cm).
- C : Concentración (mol/L).

La zona de longitudes de onda que se registra en un espectro UV-Vis es de entre 200 y 800 nm. En esta zona no absorben dobles ni triples enlaces aislados.

Sólo van absorber enlaces pi conjugados y heteroátomos con pares de electrones no compartidos (O, N), como los grupos cromóforos.³⁵

Características del sistema.³⁶

- Las muestras en solución se ponen en una pequeña celda de cuarzo.
- Se utilizan dos lámparas: una de Hidrógeno o deuterio para la región UV, y una de tungsteno / halógeno para la región visible
- Se utiliza también una celda de referencia que contiene sólo disolvente.
- La luz pasa simultáneamente por la celda de la muestra y la celda de referencia.
- El espectrómetro compara la luz que pasa por la muestra con la que pasa por la celda de referencia.

- La radiación transmitida es detectada y el espectrómetro obtiene el espectro de absorción al barrer la longitud de onda de la luz que pasa por las celdas.²⁹

Consideraciones generales³⁶

La espectroscopia ultravioleta-visible es la más limitada para la información de compuestos. Los compuestos que tengan un cromóforo o insaturaciones son visibles en esta región. Un cromóforo es cualquier grupo de átomos que absorben luz independientemente de que presente color o no, aunque también puede presentar un grupo auxócromo que es el que amplía la conjugación de un cromóforo mediante la compartición de electrones de no enlace.

La máxima absorción se debe a la presencia de cromóforos en una molécula. Este tipo de espectroscopia sirve principalmente para el análisis de compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos (α y β) insaturados.³⁶

APLICACIÓN FORENSE.

Esta técnica analítica ya no es considerada como confirmativa, ya que en la práctica forense se requiere identificar con anterioridad el compuesto nitrado, para poder realizar una curva estándar, o bien utilizar una técnica de estándar adicionado.^{35,36,37}

Como en estos casos los compuestos explosivos pueden ser aromáticos, carboxilados o nitrados; estas tres especies contienen grupos moleculares que absorben luz y por lo tanto se obtienen falsos positivos.

Es útil para la cuantificación de la sustancia explosiva, cuando esta ha sido identificada previamente o cuando se requiere compararla con un estándar.^{35,36,37}

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.^{37,38,39}

La **Espectroscopia infrarroja** (IR), trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra. Esta se puede dividir según el tipo de la radiación que se analiza, en:

- Espectroscopia del Infrarrojo cercano
- Espectroscopia del infrarrojo medio
- Espectroscopia del infrarrojo lejano^{34,37}

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El **infrarrojo lejano** (aproximadamente $400-10\text{ cm}^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El **infrarrojo medio** (aproximadamente $4000-400\text{ cm}^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el **infrarrojo cercano** ($14000-4000\text{ cm}^{-1}$) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.^{37,38}

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales). Las frecuencias resonantes o **frecuencias vibracionales** son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibrónico asociado. Para que un modo vibracional en una molécula sea activa al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. Las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede asociarse con un tipo particular de enlace.

Las moléculas diatómicas simples tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Las moléculas más complejas con mayor número de enlaces, ocasionan vibraciones conjugadas, llevando a cabo absorciones en el IR a frecuencias características que pueden relacionarse con otros grupos químicos. Los átomos en un grupo CH₂, encontrado comúnmente en compuestos orgánicos pueden vibrar de seis formas distintas.^{38,39}

Tipos de vibraciones moleculares^{34,38}.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones:

- De estiramiento: Hay un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre los dos átomos.
- De flexión: Se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: De tijereteo, balanceo, aleteo y torsión, (Fig.13).

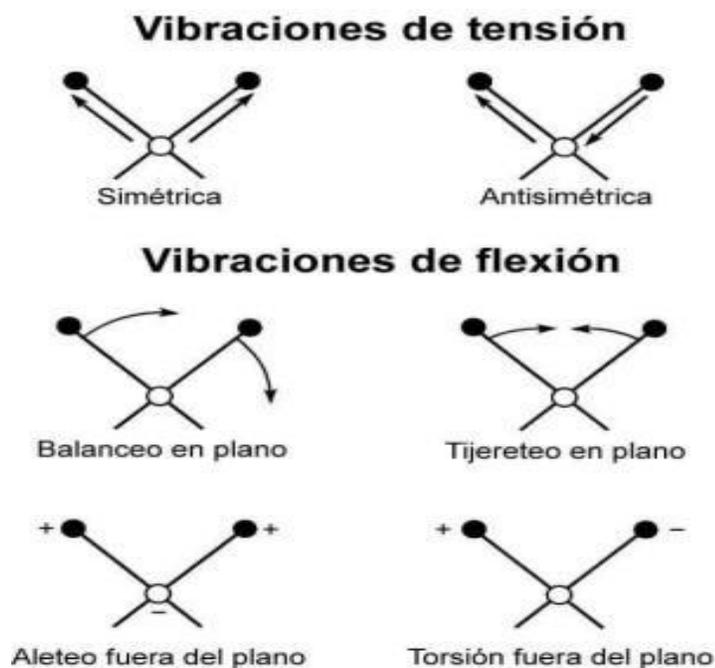


Fig. 13. Tipos de vibraciones moleculares. El signo + indica un movimiento desde el plano de la página hacia el lector y - indica un movimiento desde el plano de la página alejándose al lector³⁴

De los seis movimientos anteriores, los más importantes son las vibraciones que alteran el ángulo de enlace, ya que presentan momentos dipolares mayores a cero y ocasionan absorciones activas en el IR.

Por el contrario, si la vibración de enlace es simétrica o bien no altera el ángulo de enlace, posee momento dipolar de cero y la vibración no produce absorción de energía, por lo cual es inactiva al IR.^{38,39}

Preparación de la muestra^{37,38,39}

Las muestras gaseosas requieren poca preparación más allá de su purificación, pero se usa una celda de muestra con una longitud que oscila de 5 a 10 cm, pues los gases muestran absorbancias relativamente débiles.

Las muestras líquidas se pueden colocar entre dos placas de una sal de alta pureza (comúnmente cloruro de sodio, bromuro de potasio o fluoruro de calcio). Las placas son transparentes a la luz infrarroja y no introducirán líneas en el espectro.

Las muestras sólidas se pueden preparar principalmente de dos maneras:

La primera es moler la muestra en un mortero de mármol o ágata, con un agente aglomerante para formar una suspensión (usualmente nujol) en un mortero de mármol o ágata. Una fina película de suspensión se aplica sobre una ventana de bromuro de potasio y se realiza la medición.

El segundo método es triturar finamente una cantidad de la mezcla con bromuro de potasio de grado espectro, para remover efectos dispersores de los cristales grandes. Esta mezcla en polvo se comprime en una prensa de troquel mecánica para formar una pastilla translúcida a través de la cual puede pasar la radiación IR.

Es importante destacar que los espectros obtenidos a partir de preparaciones distintas de la muestra se verán ligeramente distintos entre sí debido a los diferentes estados físicos en los que se encuentra la muestra y a que en algunos

casos los agentes aglomerantes también absorben en IR mostrando señales características.³⁹ (Fig. 14).

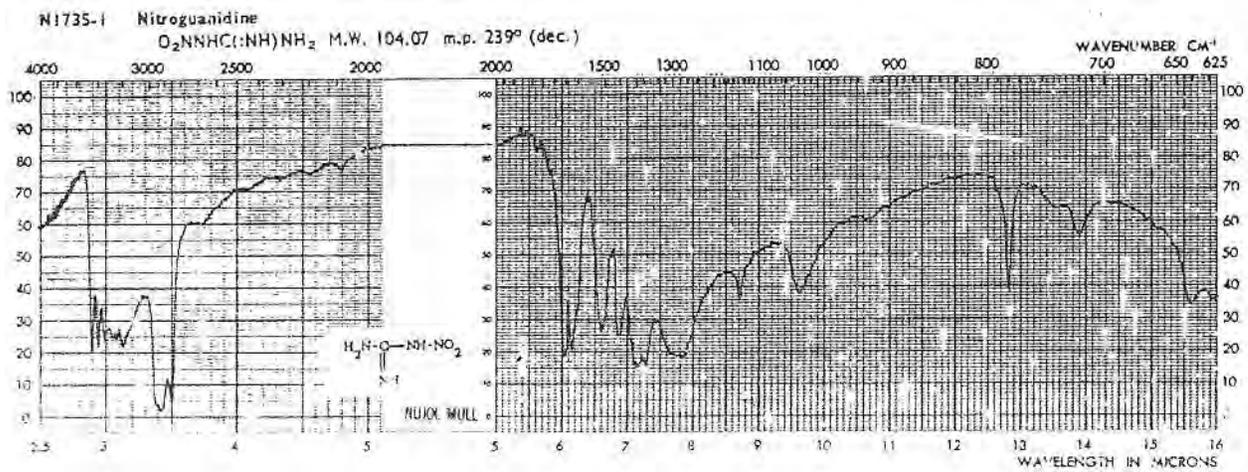


Fig. 14. Espectro infrarrojo de la nitroguanidina³⁹

APLICACIÓN FORENSE.

Para el análisis de los residuos post-exposición, esta técnica es útil cuando se tiene una biblioteca de espectros IR para comparar el compuesto de interés con la posible especie. Como las mezclas explosivas contienen grupos funcionales similares entre sí, no se puede asegurar la presencia de cierta sustancia, pero sí nos ayuda a reducir de un todo, los posibles compuestos a confirmar.^{38,39}

En la actualidad se utiliza una variación de esta técnica, denominada **RAMAN**, donde las sustancias que son inactivas en las frecuencias normales de IR se observan activas.

Se utiliza el espectro Raman en mezclas complejas para construir diagramas de nivel de vibración de la energía, que luego se utilizan como entrada, para un modelo diseñado para calcular la tasa de transferencia de energía de fotones cercanos a fotones de energía de niveles más altos de vibración. Las tasas de transferencia de energía se determinan mediante la regla de oro de Fermi y los resultados de las teorías simples de transferencia de energía de resonancia

cercana. La aplicación de la teoría y el modelo, utilizando los espectros de Raman se obtienen buenos resultados sobre las pruebas de impacto de los explosivos y caídas de peso.⁴⁰

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)^{41,42,43,44}

La espectroscopia de absorción atómica utiliza la absorción de la luz para medir la concentración de la fase gaseosa de átomos. Ya que la mayoría de las muestras son sólidas o líquidas, los átomos o iones de los analitos deben ser vaporizados a la flama o en un horno de grafito. Los átomos adsorben luz visible o ultravioleta y hacen transiciones a niveles de energía más altos. La concentración del analito es determinada por la cantidad de absorción en el horno de grafito de AA.^{41,42,43}

Las mediciones de concentración son generalmente determinadas de una curva de calibración, después de haber calibrado el aparato con estándares de concentración conocida,⁴¹ (Fig. 15).



Fig. 15. Espectrofotómetro de Absorción Atómica⁴¹

Fuente de luz.^{42,43}

La fuente de luz usualmente es una lámpara de cátodo al vacío, el cátodo esta fabricado del elemento para el cual se medirá.

Los espectrómetros de AA usan monocromadores y detectores de luz visible y UV. El principal propósito de un monocromador es separar la línea de absorción del fondo de la luz debido a las interferencias. Los tubos fotomultiplicadores son comúnmente usados como detectores de espectroscopia de AA.⁴³

Atomizador.^{43,44}

La espectroscopia de AA necesita que los átomos se encuentren en fase gaseosa. Los átomos y iones de la muestra deben sufrir desolvatación y vaporización a altas temperaturas como en el horno de grafito o la flama. La flama de AA solo puede ionizar soluciones analíticas, mientras que el horno de granito puede aceptar soluciones, mezclas o muestras sólidas.

La flama de AA usa una hendidura de tipo mechero para incrementar la longitud de la trayectoria y así aumentar la absorbancia total. Las muestras líquidas son aspiradas por un flujo de gas hacia una cámara de nebulación/combinación para formar gotas pequeñas antes de entrar a la flama.

El horno de grafito tiene varias ventajas sobre la flama. Es más eficiente, amplía directamente muestras muy pequeñas y además produce un ambiente de reducción para así oxidar fácilmente los elementos. Las muestras son puestas directamente en el horno, que es calentado eléctricamente en varios pasos para secar la muestra, eliminar materia orgánica y vaporizar los átomos de analito.

Atomización a la flama.^{34,43,44}

En la atomización a la flama la muestra es primero convertida en una suspensión de gotitas de la solución. Esto se logra usando un ensamble nebulizador. La muestra es aspirada por efecto neumático a una cámara de mezclado, la muestra aspirada choca con la bola de impacto (cuarzo) y produce un fino aerosol. La suspensión en aerosol se combina con los gases de combustión en la cámara de premezclado antes de pasar al quemador donde la energía térmica de la flama

desolvata la suspensión para secar la muestra. Después, la energía térmica volatiliza las partículas, eliminando la matriz y produciendo átomos libres.

La energía térmica en la atomización a la flama es suministrada por la combinación de una mezcla combustible oxidante. Los combustibles comúnmente usados son aire-acetileno y óxido nitroso-acetileno. Normalmente, el combustible y el oxidante son mezclados en proporciones estequiométricas; sin embargo, una mezcla rica puede ser aceptable para que los átomos sean fácilmente oxidables.

El quemador es montado en una fase ajustable que permite al quemador ensamblarse para moverse vertical y horizontalmente. El ajuste horizontal es necesario para asegurarse que la flama está alineada con la trayectoria de los instrumentos ópticos. El ajuste vertical es necesario para ajustar la altura dentro de la flama en el que la absorbancia es monitoreada. Esto es importante porque dos procesos que compiten, afectan la concentración de los átomos libres. Un incremento en la residencia del tiempo resulta en una mejor eficiencia de la atomización; entonces la producción de átomos libres se incrementa con la altura. Por otro lado, una residencia muy larga de tiempo, puede conducir a la formación de óxidos metálicos, como Cr, la concentración de los átomos libres es más grande en la cabeza del quemador. Para metales como Ag, que son difíciles de oxidar, la concentración de los átomos libres se incrementa firmemente con la altura. Otros átomos muestran perfiles de concentración que se maximizan a las características de la altura.

La manera más común de introducir la muestra en el atomizador de flama es por continua aspiración.^{43,44}

La continua aspiración de la muestra, requiere de 2-5 mL de muestra. Se puede también alimentar con micro-muestras que es útil cuando el volumen es limitado o cuando la matriz de la muestra no es compatible con el atomizador de flama.

La principal ventaja de la flama por atomización es la reproducibilidad con que la muestra es inyectada en el espectrofotómetro. Una desventaja significativa es la

eficiencia de la atomización que puede ser muy pobre. Esto puede ocurrir por dos razones. Primero, la mayoría del aerosol producido durante la nebulización consiste de gotas que son muy grandes para ser acarreadas hacia la flama por los gases de combustión. Consecuentemente, casi el 95% de la muestra nunca llega a la flama. La segunda razón es que un volumen grande de gases de combustión significativamente diluye la muestra. Estas contribuciones a la eficiencia de atomización pueden reducir la sensibilidad, si la concentración del analito en la flama, es de 2.5×10^{-6} ppm en esa solución.^{43,44}

Atomizadores electrotérmicos.^{43,44}

Un atomizador electrotérmico muy común, es conocido como horno de grafito, que consiste de un tubo cilíndrico de grafito de aproximadamente 1-3 cm de longitud, y 3-8 mm de diámetro. El tubo de grafito es alojado en un ensamble que sella las salidas del tubo con ventanas ópticamente transparentes. El ensamble también permite el paso de corrientes de gas inerte, protegiendo el grafito de la oxidación, y removiendo los productos gaseosos producidos durante la atomización. Una fuente de poder es usada para pasar la corriente a través del tubo de grafito, resultando en un calentamiento por la resistencia.

Las muestras entre 5 y 50 μL , son inyectadas al tubo de grafito a través de un orificio de diámetro pequeño localizado en la parte superior del tubo. La atomización se logra en tres fases. Primero, la mezcla es secada usando una corriente que eleva la temperatura del tubo de grafito a 110°C . En la segunda etapa, que se llama calcinado, la temperatura es incrementada de $350\text{-}1200^\circ\text{C}$, a estas temperaturas cualquier material orgánico es convertido en CO_2 y H_2O . Estos gases son removidos por una corriente de gas inerte. En la etapa final, la muestra es atomizada rápidamente incrementando la temperatura de $2000\text{-}3000^\circ\text{C}$. El resultado es un pico perecedero cuya altura o área es proporcional a la cantidad de analito inyectado en el tubo. Estas tres etapas se llevan a cabo en 45-90 segundos, la mayor parte del tiempo es usada para secar y calcinar la muestra.

La atomización electrotérmica provee una significativa mejora en la sensibilidad atrapando el analito gaseoso en un pequeño volumen en el tubo de grafito. La concentración del analito resultante en el vapor puede ser 1000 veces más grande que la producida en la atomización a la flama. El avance en sensibilidad y en la detección de límites, es compensado por una significativa pérdida en la precisión. La eficiencia de la atomización está fuertemente influenciada por el contacto de la muestra con el tubo de grafito, en el que es difícil controlar la reproducibilidad.⁴⁴

Métodos de atomización por generación de hidruros.⁴⁴

Pocos elementos pueden ser atomizados por una reacción química que produce un producto volátil. Elementos como As, Se, Sb, Bi, Ge, Sn, Te y Pb forman hidruros volátiles tanto a la flama como en una observación de un tubo de cuarzo calentado en la trayectoria óptica. El Hg es determinado por un método de vapor frío en el que es reducido a mercurio elemental con SnCl_2 . El mercurio volátil es acarreado por un gas inerte a un tubo de observación situado en la trayectoria óptica del instrumento.⁴⁴

APLICACIÓN FORENSE.

Este método se aplica en la identificación de partículas después de la detonación de los explosivos que tienen un sistema de codificación, basado en la combinación de óxidos metálicos y sus diferentes concentraciones. Estos materiales están compuestos de polvo de hierro (con propiedades ferromagnéticas), colorante UV (que activa la luz) y óxidos de metales diferentes en diversas proporciones.^{34,43,44}

Utilizando la espectrometría de absorción atómica, se puede determinar exactamente la concentración de Zn, Mg, Cu y Pb en algunos restos de carcasas explosivas y dispositivos de detonación, además se puede identificar tritilo de aluminio en mezclas explosivas y se identifican utilizando la técnica de EM-FPAI (Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo). Los resultados anteriores son posibles cuando se utiliza el tratamiento específico de la

muestra (digestión con una mezcla de ácido nítrico con ácido clorhídrico o fluorhídrico).⁴⁵

CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN (CLAR).^{46,47,48}

La **Cromatografía Líquida de Alta Resolución (CLAR)** o *High Performance Liquid Chromatography (HPLC)*, es un tipo de cromatografía en columna utilizada frecuentemente en bioquímica y química analítica. También es denominada **Cromatografía líquida de alta presión** o *High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)*, aunque esta terminología se considera antigua y está en desuso. La CLAR es una técnica utilizada para separar los componentes de una mezcla basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica.

En la CLAR isocrática el compuesto pasa por la columna cromatográfica a través de la fase estacionaria (normalmente, un cilindro con pequeñas partículas redondeadas con ciertas características químicas en su superficie) mediante el bombeo de líquido (fase móvil) a alta presión a través de la columna. La muestra a analizar es introducida en pequeñas cantidades y sus componentes se retrasan diferencialmente dependiendo de las interacciones químicas o físicas con la fase estacionaria a medida que adelantan por la columna. El grado de retención de los componentes de la muestra depende de la naturaleza del compuesto, de la composición de la fase estacionaria y de la fase móvil. El tiempo que tarda un compuesto en atravesar la columna se denomina tiempo de retención y se considera una propiedad identificativa característica de un compuesto en una determinada fase móvil y estacionaria. La utilización de presión en este tipo de cromatografías incrementa la velocidad lineal de los compuestos dentro de la columna y reduce así su difusión dentro de la columna, mejorando la resolución de la cromatografía. Los disolventes más utilizados son el agua, el metanol y el acetonitrilo. El agua puede contener tampones, sales, o compuestos como el ácido trifluoroacético, que ayudan a la separación de los compuestos.⁴⁶

Una mejora introducida a la técnica de CLAR descrita, es la variación en la composición de la fase móvil durante el análisis, conocida como *elución en gradiente*. Un gradiente normal en una cromatografía de fase reversa puede empezar a un 5% de acetonitrilo y progresar de forma lineal hasta un 50% en 25 minutos. El gradiente utilizado varía en función de la hidrofobicidad del compuesto. El gradiente separa los componentes de la muestra como una función de la afinidad del compuesto por la fase móvil utilizada respecto a la afinidad por la fase estacionaria. En el ejemplo, utilizando un gradiente agua/acetonitrilo los compuestos más hidrofílicos eluirán a mayor concentración de agua, mientras que los compuestos más hidrofóbicos eluirán a concentraciones elevadas de acetonitrilo. A menudo, hace falta realizar una serie de pruebas previas con tal de optimizar el gradiente de forma que permita una buena separación de los compuestos,^{46,47} (Fig. 16).



Fig. 16. Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución⁴⁷

TIPOS DE CLAR ^{47,48}

Cromatografía de fase normal

La cromatografía de Fase Normal o "Normal phase CLAR" (CLAR-FN) fue el primer tipo de sistema CLAR utilizado en el campo de la química, y se caracteriza por separar los compuestos con base a su polaridad. Esta técnica utiliza una fase

estacionaria polar y una fase móvil apolar, y se utiliza cuando el compuesto de interés es bastante polar. El compuesto polar se asocia y es retenido por la fase estacionaria. La fuerza de adsorción aumenta a medida que aumenta la polaridad del compuesto y la interacción entre el compuesto polar y la fase estacionaria polar (en comparación a la fase móvil) aumenta el tiempo de retención.

La fuerza de interacción no sólo depende de los grupos funcionales del compuesto de interés, sino también de factores estéricos de forma que los isómeros estructurales a menudo se pueden diferenciar el uno del otro. La utilización de disolventes más polares en la fase móvil disminuye el tiempo de retención de los compuestos mientras que los disolventes más hidrofóbicos tienden a aumentar el tiempo de retención.

La CLAR-FN cayó en desuso en los años setenta con el desarrollo de la CLAR de fase reversa (*CLAR-FR*), debido a la falta de reproducibilidad de los tiempos de retención puesto que los disolventes próticos cambiaban el estado de hidratación de la sílica o alúmina de la cromatografía.^{47,48}

Cromatografía de fase reversa

La CLAR de Fase Reversa (CLAR-FR) consiste en una fase inmóvil apolar y una fase móvil de polaridad moderada. Una de las fases estacionarias más comunes de este tipo de cromatografía es la sílica tratada con clorodimetilalquilsilano (RMe_2SiCl), donde la R es una cadena alquílica tal como $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ó C_8H_{17} . El tiempo de retención es mayor para las moléculas de naturaleza apolar, mientras que las moléculas de carácter polar eluyen más rápidamente.⁴⁷

El tiempo de retención aumenta con la adición de disolvente polar a la fase móvil y disminuye con la introducción de disolventes más hidrofóbicos. La cromatografía de fase reversa es tan utilizada que a menudo se le denomina CLAR sin ninguna especificación adicional. La cromatografía de fase reversa se basa en el principio de las interacciones hidrofóbicas que resultan de las fuerzas de repulsión entre un disolvente relativamente polar, un compuesto relativamente apolar, y una fase

estacionaria apolar. La fuerza conductora en la unión del compuesto a la fase estacionaria es la disminución del área del segmento apolar del analito expuesto al disolvente. Este efecto hidrofóbico está dominado por la disminución de la energía libre de la entropía asociada con la minimización de la interfase compuesto-disolvente polar. El efecto hidrofóbico disminuye con la adición de disolvente apolar a la fase móvil. Esto modifica el coeficiente de partición de forma que el compuesto se mueve por la columna y eluye.⁴⁷

Las características del compuesto de interés juegan un papel muy importante en la retención. En general, un compuesto con una cadena alquílica larga se asocia con un tiempo de retención mayor porque aumenta la hidrofobicidad de la molécula. Aun así, las moléculas muy grandes pueden ver reducida la interacción entre la superficie del compuesto y la fase estacionaria. El tiempo de retención aumenta con el área de superficie hidrofóbica que suele ser inversamente proporcional al tamaño del compuesto. Los compuestos ramificados suelen fluir más rápidamente que sus isómeros lineales puesto que la superficie total se ve reducida.

Aparte de la hidrofobicidad de la fase móvil, otras modificaciones de la fase móvil pueden afectar la retención del compuesto; por ejemplo, la adición de sales inorgánicas provoca un aumento lineal en la tensión superficial, y como que la entropía de la interfase compuesto-disolvente está controlada precisamente por la tensión superficial, la adición de sales tiende a aumentar el tiempo de retención.

Otra variable importante es el pH puesto que puede cambiar la hidrofobicidad del compuesto. Por este motivo, la mayoría de métodos utilizan un tampón como el fosfato de sodio para controlar el valor del pH.^{47,48}

Estos tampones controlan el pH, pero también neutralizan la carga o cualquier resto de sílica de la fase estacionaria que haya quedado expuesta y actúan como contraiones que neutralizan la carga del compuesto. El efecto de los tampones sobre la cromatografía puede variar, pero en general mejoran la separación cromatográfica.

Las columnas de fase reversa se echan a perder con menor facilidad que las columnas de sílica normales. Aun así, muchas columnas de fase reversa están formadas por sílica modificada con cadenas alquílicas y no se deben utilizar nunca con bases en medio acuoso puesto que éstas podrían dañar el esqueleto de sílica subyacente. Las columnas se pueden utilizar en medios ácidos o en medios acuosos, pero no deberían estar expuestas demasiado tiempo al ácido porque puede corroer las partes metálicas del aparato de CLAR.⁴⁸

Cromatografía de exclusión molecular⁴⁸

La cromatografía de exclusión molecular, también conocida como cromatografía por filtración en gel, separa las partículas de la muestra en función de su tamaño. Generalmente se trata de una cromatografía de baja resolución de forma que se suele utilizar en los pasos finales del proceso de purificación. También es muy útil para la determinación de la estructura terciaria y la estructura cuaternaria de las proteínas purificadas.

La cromatografía de filtración molecular es un método de cromatografía en columna por el cual las moléculas se separan en solución según su peso molecular, o más precisamente, según su radio de Stokes.

En esta cromatografía, la fase estacionaria consiste en largos polímeros entrecruzados que forman una red tridimensional porosa. Para fines prácticos, las columnas se empaquetan con pequeñas partículas esféricas formadas por esos polímeros entrecruzados. En consecuencia, estas partículas son porosas, y el tamaño de los poros es tal que algunas moléculas (las demasiado grandes) no podrán ingresar a esos poros, en tanto que otras (las suficientemente pequeñas) podrán pasar libremente.³⁵

Los poros quedan conectados formando una malla o red, lo cual determina una serie de caminos a ser recorridos por las moléculas que acceden al interior de esta.

Cromatografía de intercambio iónico⁴⁸

En la cromatografía de intercambio iónico, la retención se basa en la atracción electrostática entre los iones en solución y las cargas inmobilizadas a la fase estacionaria. Los iones de la misma carga son excluidos mientras que los de carga opuesta son retenidos por la columna.

Algunos tipos de intercambiadores iónicos son:

- i) Resinas de poliestireno
- ii) Intercambiadores iónicos de celulosa y dextranos (geles)
- iii) Sílica porosa o vidrio de tamaño de poro controlado.

En general los intercambiadores iónicos favorecen la unión de iones de elevada carga y radio pequeño. Un incremento en la concentración del contraión (respeto a los grupos funcionales de la resina) reduce el tiempo de retención. Un incremento en el pH reduce el tiempo de retención en las cromatografías de intercambio catiónico mientras que una disminución del pH reduce el tiempo de retención en las cromatografías de intercambio aniónico.

Este tipo de cromatografía es ampliamente utilizado en las siguientes aplicaciones: purificación de agua

- Concentración de componentes traza.
- Cromatografía de Extracción de Ligandos (*Ligand-exchange chromatography*)
- Cromatografía de Extracción Iónica para Proteínas (*Ion-exchange chromatography of proteins*).
- Cromatografía de Carbohidratos y oligosacáridos con alto pH mediante extracción de aniones (*High-pH anion-exchange chromatography of carbohydrates and oligosaccharides*).^{48,50}

Cromatografía basada en bioafinidad ^{47,48}

Este tipo de cromatografía se basa en la capacidad de las sustancias biológicamente activas de formar complejos estables, específicos y reversibles. La formación de estos complejos implica la participación de fuerzas moleculares como las interacciones de Van der Waals, interacciones electrostáticas, interacciones dipolo-dipolo, interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrógeno entre las partículas de la muestra y la fase estacionaria.^{47,48}

PARÁMETROS A DETERMINAR.

Diámetro interno

El diámetro interno de una columna de CLAR es un aspecto crítico que determina la cantidad de muestra que se puede cargar a la columna y también influye en su sensibilidad. Las columnas de diámetro interno más grande (>10 mm) se utilizan normalmente en la purificación de compuestos para su utilización posterior. En cambio, las columnas de diámetro interno menor (4-5 mm) se utilizan en el análisis cuantitativo de las muestras, y se caracterizan por el aumento de la sensibilidad y la minimización del consumo de disolventes que conllevan. Estas columnas se suelen denominar columnas de rango analítico y normalmente están asociadas a un detector UV-VIS. Aparte, existen otros tipos de columnas, como las de tipo capilar, con un diámetro inferior a 0.3 mm, utilizadas principalmente en espectrometría de masas.⁴⁸

Medida de las partículas

La mayoría de las CLAR tradicionales, se realizan con una fase estacionaria unida al exterior de partículas esféricas de sílica. Estas partículas pueden tener diferentes medidas, siendo las de 5\mm de diámetro las más utilizadas. Partículas más pequeñas ofrecen una mayor superficie y una mejor separación, pero la presión que se requiere por obtener una velocidad lineal óptima aumenta de forma inversamente proporcional al cubo del diámetro de la partícula. Esto significa que

disminuir la medida de las partículas a la mitad, aumentaría la resolución de la columna, pero a la vez, aumentaría la presión necesaria en un factor de ocho.^{48,49}

Tamaño de poro

Muchas fases estacionarias son porosas para proporcionar una mayor superficie. Los poros pequeños proporcionan una mayor superficie mientras que los poros de mayor medida proporcionan una cinética mejor, especialmente para los compuestos de tamaño más grande; por ejemplo, una proteína que sea ligeramente más pequeña que el tamaño de los poros puede entrar, pero difícilmente saldrá con facilidad.⁴⁸

Presión de la bomba

La presión de las bombas es variable según el modelo y fabricante, pero su rendimiento se mide en su habilidad para generar un flujo constante y reproducible. La presión puede lograr valores de hasta 40 Mega Pascales (MPa) ó unas 400 atmósferas. Los aparatos más modernos de CLAR incorporan mejoras para poder trabajar a presiones más altas y, por lo tanto, poder utilizar partículas de tamaño más pequeño en las columnas (< 2 micrometros). Estos nuevos aparatos, denominados Cromatógrafos de Líquidos de Ultra Eficiencia (CLUE) ó *Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC)*, pueden trabajar con valores de hasta 100 MPa de presión (unas 1000 atmósferas). (Hay que tener en cuenta que las siglas UPLC son una marca registrada de Waters Corporation aunque a veces se utilizan de forma general para designar este tipo de aparatos.)⁴⁸

APLICACIÓN FORENSE.

La cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de masas (CLAR-EM) sigue siendo una técnica útil, especialmente para los explosivos térmicamente sensibles.⁴⁹

La CLAR-EM se utiliza como *técnica de cribado** antes de la cromatografía de gases (CG), o una confirmación de CG. Además acoplado el electroespray del espectrómetro de masas, se vuelve más eficaz, en lugar de la atmósfera de ionización química a presión.^{49,50}

Yinon estudió el mecanismo de los iones que se forman a través del electroespray de la espectrometría de masas de ionización, utilizando una serie de explosivos como TNT, DNT, RDX (Ciclotrimetilentrinitramina) y otros derivados nitrados.⁵⁰

La cromatografía de líquidos acoplado con un Fotodetector de Red de Diodos (CLAR- FRD) puede utilizarse como una pantalla para explosivos, seguido de confirmación CG -EM. CLAR-FRD es muy fiable para las muestras más contaminadas; pero no proporciona la identificación específica de los explosivos y no es sensible para algunos explosivos plásticos.^{50,51}

Algunos explosivos orgánicos han sido examinados por fase reversa de CLAR, con detección electroquímica reductiva en una gota de mercurio independiente de los electrodos.⁵¹

Este es un método difícil, ya que las muestras de líquido deben permanecer en atmósfera inerte antes del análisis, y es necesaria una considerable experiencia para gestionar y mantener el equipo.⁵¹

CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTRÓMETRO DE MASAS.⁵²

La **cromatografía de gases** es una técnica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

Existen dos tipos de cromatografía de gases (CG): la cromatografía gas-sólido (CGS) y la cromatografía gas-líquido (CGL), siendo esta última la que se utiliza más ampliamente, y que se puede llamar simplemente cromatografía de gases (CG). En la CG la fase estacionaria es sólida y la retención de los analitos en ella se produce mediante el proceso de adsorción. Precisamente este proceso de adsorción, que no es lineal, es el que ha provocado que este tipo de cromatografía tenga aplicación limitada, ya que la retención del analito sobre la superficie es semipermanente y se obtienen picos de elución con colas. Su única aplicación es la separación de especies gaseosas de bajo peso molecular. La CGL utiliza como fase estacionaria moléculas de líquido inmovilizadas sobre la superficie de un sólido inerte.^{52,53}

La CG se lleva a cabo en un cromatógrafo de gases. Éste consta de diversos componentes como el gas portador, el sistema de inyección de muestra, la columna (generalmente dentro de un horno), y el detector,⁵² (Fig.17).

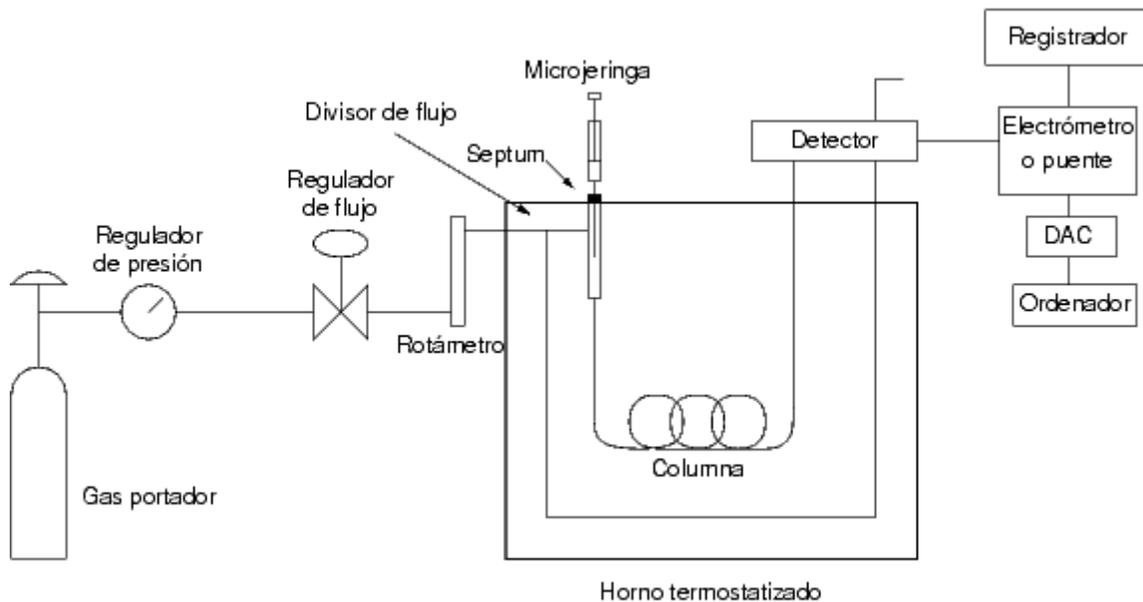


Fig. 17. Diagrama de un cromatógrafo de gases⁵²

Gas portador.⁵³

El gas portador cumple básicamente dos propósitos: Transportar los componentes de la muestra, y crear una matriz adecuada para el detector. Un gas portador debe reunir ciertas condiciones:

- ✓ Debe ser inerte para evitar interacciones (tanto con la muestra como con la fase estacionaria).
- ✓ Debe ser capaz de minimizar la difusión gaseosa.
- ✓ Fácilmente disponible y puro.
- ✓ Económico.
- ✓ Adecuado al detector a utilizar.

El gas portador debe ser un gas inerte, para prevenir su reacción con el analito o la columna. Generalmente se emplean gases como el helio, argón, nitrógeno, hidrógeno o dióxido de carbono, y la elección de este gas en ocasiones depende del tipo de detector empleado. El almacenaje del gas puede ser en balas normales o empleando un generador, especialmente en el caso del nitrógeno y del hidrógeno. Luego tenemos un sistema de manómetros y reguladores de flujo para garantizar un flujo estable y un sistema de deshidratación del gas, como puede ser un tamiz molecular.⁵³

La pureza de los gases es sumamente importante, se requieren niveles de 4.5 o mayores es decir 99.995 % de pureza.

Sistema de inyección de muestra

La inyección de muestra es un apartado crítico, ya que se debe inyectar una cantidad adecuada, y debe introducirse de tal forma (como un "tapón de vapor") que sea rápida para evitar el ensanchamiento de las bandas de salida; este efecto se da con cantidades elevadas de analito. El método más utilizado emplea una microjeringa (de capacidades de varios microlitros) para introducir el analito en una cámara de vaporización instantánea. Esta cámara está a 50°C por encima del

punto de ebullición del componente menos volátil, y está sellada por una junta de goma de silicona septa o *septum*,⁵⁴ (Fig.18).

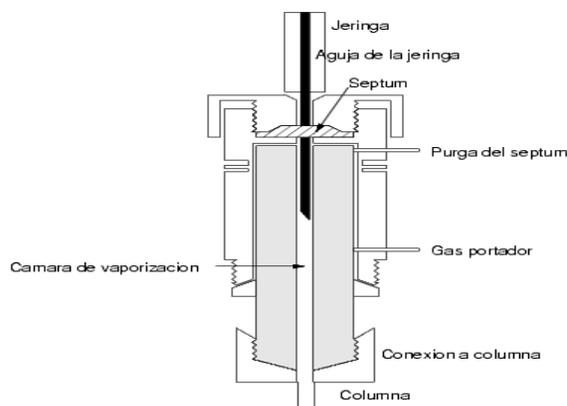


Fig. 18. Inyector de muestra para un CG⁵⁴

Columnas y sistemas de control de temperatura.^{53,54}

En CG se emplean dos tipos de columnas: las *empaquetadas* o *de relleno* y las *tubulares abiertas* o *capilares*. Estas últimas son más comunes en la actualidad (2005) debido a su mayor rapidez y eficiencia. La longitud de estas columnas es variable, de 2 a 60 metros, y están construidas en acero inoxidable, vidrio, sílice fundida o teflón. Debido a su longitud y a la necesidad de ser introducidas en un horno, las columnas suelen enrollarse en una forma helicoidal con diámetros de 10 a 30 cm, dependiendo del tamaño del horno.

La temperatura es una variable importante, ya que de ella va a depender el grado de separación de los diferentes analitos. Para ello, debe ajustarse con una precisión de décimas de grado. Dicha temperatura depende del punto de ebullición del analito o analitos, como también la máxima temperatura de funcionamiento de la columna (fase estacionaria), y por lo general se ajusta a un valor igual o ligeramente superior a él. Para estos valores, el tiempo de elución va a oscilar entre 2 y 30-40 minutos. Si tenemos varios componentes con diferentes puntos de ebullición, se ajusta la llamada **rampa de temperatura** con lo cual ésta va aumentando ya sea de forma continua o por etapas. En muchas ocasiones, el

ajustar correctamente la rampa puede significar separar bien o no los diferentes analitos. Es recomendable utilizar temperaturas bajas para la elución ya que aunque a mayor temperatura la elución es más rápida, se corre el riesgo de descomponer el analito.⁵³

Columnas de relleno⁵⁴

Las columnas de relleno o empacadas consisten en unos tubos de vidrio, metal (inerte de ser posible como el acero inoxidable, Níquel, Cobre o Aluminio) o teflón, de longitud de 2 a 3 metros y un diámetro interno de unos pocos milímetros, típicamente de 2 a 4. El interior se rellena con un material sólido, finamente dividido para tener una máxima superficie de interacción y recubierto con una capa de espesores entre 50 nm y 1 μ m. Para que puedan introducirse en el horno, se enrollan convenientemente.

Columnas capilares⁵⁴

Las columnas capilares son de dos tipos básicos: las de pared recubierta o Wall Coating (WCOT) y las de soporte recubierto o Support Coating (SCOT). Las WCOT son simplemente tubos capilares donde la pared interna se ha recubierto con una finísima capa de fase estacionaria. Las columnas SCOT tienen en su parte interna una fina capa de material adsorbente como el empleado en las columnas de relleno (tierra de diatomeas) donde se ha adherido la fase estacionaria en partículas muy finas. Las ventajas de las WCOT frente a las SCOT son: la mayor capacidad de carga de esta última, ya que en su fabricación se emplean mayores cantidades de fase estacionaria, al ser la superficie de intercambio mayor además de ser más económicas y más utilizadas dentro de la CG. Por ello, en orden de eficacia, en primer lugar están las WCOT, luego las SCOT y por último las columnas de relleno.

Las columnas WCOT se fabrican a partir de sílice fundida, conocidas como *columnas tubulares abiertas de sílice fundida* (CTASF) o FSOT por sus siglas en inglés. Estas columnas se fabrican a partir de sílice especialmente pura, sin

apenas contenido de óxidos metálicos. Debido a la fragilidad inherente a este material, en el mismo proceso de obtención del tubo se recubre con una capa de poliamida, de esta forma la columna puede enrollarse con un diámetro de unos pocos centímetros. Estas columnas, con propiedades como baja reactividad, resistencia física y flexibilidad, han sustituido a las WCOT clásicas.

Las columnas FSOT tienen diámetros internos variables, entre 250 y 320 μm (para columnas normales) y 150-200 μm para columnas de alta resolución. Estas últimas requieren menor cantidad de analito y un detector más sensible, al fluir menor cantidad de gas. Existen asimismo columnas *macrocapilares* con diámetros de hasta 530 μm , que admiten cantidades de analito comparables a las de relleno pero con mejores resultados.

En estas columnas existe un problema debido a la adsorción del analito sobre la superficie de la sílice fundida, adsorción debida a la presencia de grupos silanol (Si-OH), los cuales interaccionan fuertemente con moléculas polares orgánicas. Este inconveniente se suele resolver inactivando la superficie por sililación con dimetilclorosilano (DMCS). La adsorción debida a los óxidos metálicos se ve paliada en gran parte por la elevada pureza de la sílice empleada.⁵⁴

La fase estacionaria ^{52,53,54}

Las propiedades necesarias para una fase estacionaria líquida inmovilizada son:

1. Características de reparto (factor de capacidad k' y factor de selectividad α) adecuados al analito.
2. Baja volatilidad, del punto de ebullición de la fase estacionaria debe ser al menos 100°C mayor que la máxima temperatura alcanzada en el horno.
3. Baja reactividad.
4. Estabilidad térmica, para evitar su descomposición durante la elución.

Existen como mucho una docena de disolventes con estas características. Para elegir uno, debe tenerse en cuenta la polaridad del analito, ya que a mayor

polaridad del analito, mayor polaridad deberá tener la fase estacionaria. Algunas fases estacionarias utilizadas actualmente (2005) son:

- **Polidimetilsiloxano**, fase no polar de uso general para hidrocarburos, aromáticos, polinucleares, drogas, esteroides y hormonas endógenas.
- **Poli(fenilmetildifenil)siloxano** (10% fenilo), para ésteres metílicos de ácidos grasos, alcaloides, drogas y compuestos halogenados.
- **Poli(fenilmetil)siloxano** (50% fenilo), para drogas, esteroides, pesticidas y glicoles.
- **Poli(trifluoropropildimetil)siloxano**, para aromáticos clorados, nitroaromáticos, bencenos alquilsustituídos.
- **Poli(etilenglicol)**, sirve para compuestos polares, como los glicoles, alcoholes, éteres, aceites esenciales.
- **Poli(dicianoalildimetil)siloxano**, para ácidos grasos poliinsaturados, ácidos libres y alcoholes.

Otro tipo de fase estacionaria son las quirales, lo cual permite resolver mezclas enantioméricas. Este tipo de fases suelen ser aminoácidos quirales o algún derivado adaptado al trabajo en columna.^{52,54}

El grosor de la película varía entre 0,1 y 5 μm ; el grosor depende de la volatilidad del analito. Así, un analito muy volátil requerirá una capa gruesa para aumentar el tiempo de interacción y separar más efectivamente los diferentes componentes de la mezcla. Para columnas típicas (diámetros internos de 0,25 o 0,32 mm) se emplean grosores de 0,25 μm , y en las columnas macrocapilares el grosor sube hasta 1 μm . El grosor máximo suele ser de 8 μm .^{53,54}

Detectores^{53,54}

El detector es la parte del cromatógrafo que se encarga de determinar cuándo ha salido el analito por el final de la columna. Las características de un detector ideal son:

- Sensibilidad: Es necesario que pueda determinar con precisión cuándo sale el analito y cuando sale sólo el gas portador. Tienen sensibilidades de entre 10^{-8} y 10^{-15} g/s de analito.
- Respuesta lineal al analito con un rango de varios órdenes de magnitud.
- Tiempo de respuesta corto, independiente del caudal de salida.
- Intervalo de temperatura de trabajo amplio, por ejemplo desde temperatura ambiente hasta unos 350-400°C, temperaturas típicas de trabajo.
- Estabilidad y reproducibilidad, es decir, a cantidades iguales de analito debe dar salidas de señal iguales.
- Alta fiabilidad y manejo sencillo, o a prueba de operadores inexpertos.
- Respuesta semejante para todos los analitos, o
- Respuesta selectiva y altamente predecible para un reducido número de analitos.

Algunos tipos de detectores:

- Detector de Ionización de Llama (DIF) ó Flame Ionization Detector (FID).
- Detector de Conductividad Térmica (DCT) ó Thermal Conductivity Detector (TCD).
- Detector Termoiónico (DT) ó Thermolonic Detector (TD).
- Detector de Captura de Electrones (DCE) ó Electron-Capture Detector (ECD).
- Detector de Emisión Atómica (DEA) ó Atomic Emission Detector (AED).⁵⁴

ESPECTROMETRÍA DE MASAS.^{55,56,57}

El **espectrómetro de masas** es un instrumento que permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e isótopos atómicos, separando los núcleos atómicos en función de su relación masa-carga (m/z). Puede utilizarse para identificar los diferentes elementos químicos que forman un compuesto, o para determinar el contenido isotópico de diferentes elementos en

un mismo compuesto. Con frecuencia se encuentra como detector del cromatógrafo de gases, es una técnica híbrida conocida como, CG-EM.

El espectrómetro de masas mide razones carga/masa de iones, calentando un haz de material del compuesto a analizar hasta vaporizarlo e ionizar los diferentes átomos. El haz de iones produce un patrón específico en el detector, que permite analizar el compuesto. En la industria es altamente utilizado en el análisis elemental de semiconductores, biosensores y cadenas poliméricas complejas.^{55,56}

Componentes^{56,57}

Un espectrómetro de masas tiene tres componentes fundamentales: la fuente de ionización, el analizador de masa y el detector.

Fuente de ionización^{56,57}

La **fuente de iones** es el elemento del espectrómetro que ioniza el material a ser analizado (el analito). Luego los iones son transportados por los campos magnéticos o eléctricos al analizador total.

Las técnicas para la ionización han sido dominantes para determinar qué tipos de muestras se pueden analizar por espectrometría de masa. La ionización del electrón y la ionización molecular, se utilizan para los gases y los vapores.

Dos técnicas, usadas a menudo con líquidos y muestras biológicas sólidas, incluyen la **ionización por Electro spray** (debido a John Fenn) y el **Láser Matriz-Asistido Desorción/Ionización** (MALDI, debido a M. Karas y a F. Hillenkamp). Las fuentes inductivas del plasma se utilizan, sobre todo, para el análisis del metal en una amplia gama de tipos de las muestras. Otras técnicas incluyen la

Ionización Química Rápida del Bombardeo del Átomo (IQRBA), Termoespray (TE), Ionización Química por Presión Atmosférica (IQPA).⁵⁷

Analizador de masa⁵⁷

El analizador de masa es la pieza más flexible del espectrómetro de masa. Utiliza un campo eléctrico o magnético para afectar la trayectoria o la velocidad de las partículas cargadas de una cierta manera. La fuerza ejercida por los campos eléctricos y magnéticos es definida por la fuerza de Lorentz:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

Donde: E es la fuerza del campo eléctrico, B es la inducción del campo magnético, q es la carga de la partícula, v es su velocidad y \times simboliza el producto cruz o producto vectorial. Todos los analizadores totales utilizan las fuerzas de Lorentz de una manera u otra en la determinación de masa-carga, estáticamente o dinámicamente.

Además de los tipos originales del área magnética, otros tipos de analizadores están actualmente en un uso más común, incluyendo el **Tiempo-De-Vuelo (TDV)**, la trampa cuadrupolo del ion, cuadrupolo y Fourier transforma analizadores de la masa de la resonancia del ciclotrón del ion. Además de éstos hay muchos más analizadores totales experimentales y combinaciones exóticas de analizadores.⁵⁷

Dicho lo anterior, los instrumentos del área cambian la dirección de los iones que están volando a través del analizador total. Los iones incorporan un campo magnético o el campo eléctrico que dobla las trayectorias del ion dependientes en su masa y carga, desviándolos más rápidamente, iones más ligeros más. Así, el analizador dirige las partículas al detector, variando un campo eléctrico o magnético que se basa en el cociente masa/carga (m/z).

Actualmente existen diferentes métodos para "filtrar" los iones respecto a su relación masa/carga. El más comúnmente usado es el denominado cuadrupolo.

Se compone de 4 barras alargadas en formación cuadrada, conectadas eléctricamente entre sí en pares opuestos. A dichos pares (polos) se les aplica una tensión de radiofrecuencia variable que sintoniza con un determinado ion. Cuando existe sintonía entre el ion que está pasando por ellas y la frecuencia aplicada, dicho ion continúa su camino sin cambio alguno, desviándose sólo los no sintonizados fuera del cuadrupolo y de esta manera no impactan en el detector.

La configuración de los actuales espectrómetros de masa, pasan por disponer de uno, dos y hasta tres cuadrupolos en serie (triplecuadrupolo muy en boga). Existen también configuraciones no cuadripolares, como pueden ser los hexapolos, aunque su funcionamiento es análogo al cuadripolo.⁵⁷

El analizador se puede utilizar para seleccionar una gama estrecha de m/z o para explorar a través de una gama de m/z para catalogar los iones presentes:

Quizás el más fácil de entender es el analizador del **Tiempo-De-vuelo** (TDV) que eleva los iones a la misma energía cinética por el paso a través de un campo eléctrico y mide los tiempos que toman para alcanzar el detector. Aunque la energía cinética es igual, la velocidad es diferente, así que el ion más altamente cargado del alumbreador alcanzará el detector primero.

- Los analizadores totales cuadrupolo y los campos eléctricos oscilantes, estabilizan selectivamente o desestabilizan los iones que caen dentro de una ventana estrecha de los valores de m/z . Fourier transforma medidas de la espectrometría de masa que se forma detectando la corriente de la imagen producida por los iones ciclotronándolos, en presencia de un campo magnético. Para poder escoger el analizador más adecuado para un experimento depende del tipo de información que se obtiene del experimento.

Detector ^{55,56,57}

El elemento final del espectrómetro total es el detector. El detector registra la carga inducida o la corriente producida cuando un ion pasa cerca o golpea una superficie. En un instrumento de exploración, la señal es producida en el detector durante la trayectoria de la misma (en m/z) y producirá un espectro de masas, un expediente de la relación m/z en el cual los iones están presentes, ^{56,57} (Fig. 19).

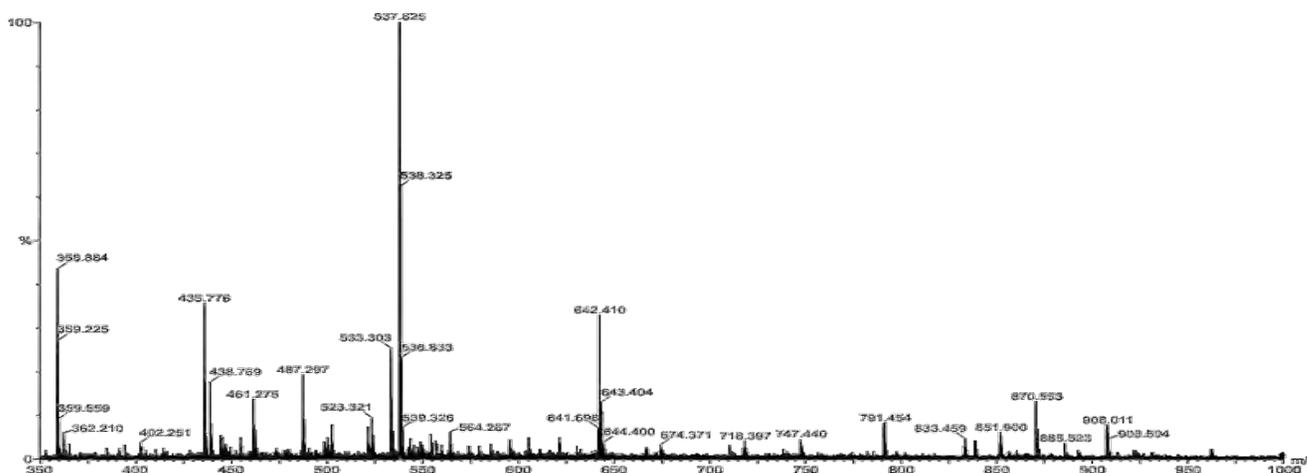


Fig. 19. Espectro de masas⁵⁶

APLICACIÓN FORENSE.

La cromatografía de gases se usa ampliamente en muestras de explosivos, por la capacidad de examinar analitos térmicamente lábiles como ésteres de nitrato nitroglicerina y nitraminas (RDX) se puede mejorar tomando ciertas precauciones de gran importancia, como la limpieza y la desactivación del puerto de inyección, así como disminuir la longitud de la columna capilar y aumentando la velocidad del gas portador.⁵⁵

Existe una variación considerable en los detectores utilizados con el cromatógrafo de gases, pero los más recomendables para el análisis de explosivos son:

- El Detector de Captura de Electrones (DCE)
- El Analizador de Energía Térmica (AET)

- El Espectrómetro de Masa (EM).

Estos detectores tienen una buena sensibilidad y se han utilizado durante tres décadas. Uno de los estudios más recientes con esta técnica es el que realizó el químico Walsh en el que describe el examen de los suelos, contaminados con TNT, DNT y RDX, utilizando CG-DCE con un revestimiento de puerto desactivado y con una columna capilar más amplia, con ello se detectan estos explosivos en los niveles de 1 µg / kg de suelo.⁵⁵

La CG-EM tiene buena selectividad y se ha convertido en un método estándar en un gran número de laboratorios. El laboratorio de Irlanda del Norte ha encontrado que la CG-AET tiende a ser más sensible y selectiva que CG-DCE. Mediante columnas capilares envasados y dióxido de carbono como la fase móvil. CG-AET fue utilizada para detectar las concentraciones de nitroglicerina en sub-µg/mL.⁵⁹

La espectrometría de masas se ha utilizado para la identificación de cantidades insignificantes de explosivos por muchos años, pero sus aplicaciones continúan aumentando con diseños nuevos, por ejemplo, en el espectrómetro se han mejorado las interfaces, con los cromatógrafos de gas o líquido.⁶⁰

Las condiciones adecuadas para la obtención de excelentes espectros de masas de los ésteres de nitrato, que son termolábiles, se adquieren utilizando técnicas de impacto de electrones y las técnicas de ionización química.⁶⁰

Otro estudio utilizó CG-EM para examinar los productos sólidos y gaseosos en el resultado de la detonación de la TNT, RDX y otros explosivos de gran potencia, que tuvo lugar dentro de un recipiente de contención, para determinar la integridad, el calor de la detonación y el comportamiento de la reacción de los componentes.⁶¹

ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON FUENTE DE PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (EM-FPAI).^{62,63}

La técnica de espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (EM-FPAI) ó Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas. Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección y bajo costo, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en no mas de un par de minutos.

Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis de aguas, lixiviados de rocas y minerales, alimentos etc. Además, desde los últimos años la utilización del LASER acoplado a la EM-FPAI, permite el análisis de elementos trazas y tierras raras en minerales, fósiles, metales, semiconductores, etc, en un área de muestra de hasta 50 μm .

La técnica de EM-FPAI combina dos propiedades analíticas que la convierten en un potente instrumento en el campo del análisis de trazas multielemental. Por una parte obtiene una matriz libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de Ar y por otra parte presenta una alta relación señal-ruido característica en las técnicas de espectrometría de masas.

El plasma de acoplamiento inductivo de argón es usado como una fuente muy eficaz de iones en su estado M^+ . El espectro de masas de esta fuente de iones es medido por medio de un espectrómetro de masas cuadrupolar. Esto es posible mediante una zona de interfase capaz de introducir los iones del plasma a través de un orificio (Cono) por medio de una unidad de vacío diferencial y posteriormente dentro del filtro cuadrupolar de masa⁶², (Fig.20).

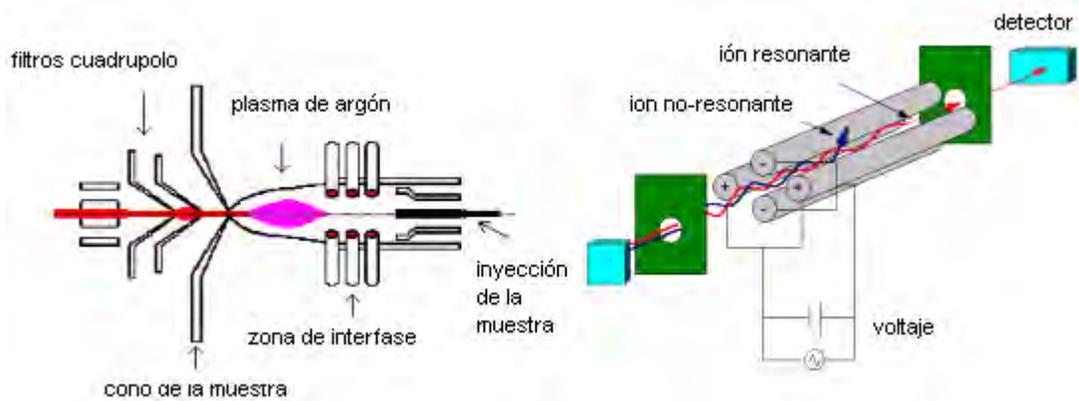


Fig. 20. A la izquierda un esquema del sistema de ionización por plasma. A la derecha se muestra el analizador cuadrupolar (EM)⁶²

El sistema de inyección de la muestra líquida se realiza mediante un sistema nebulizador. Este sistema consigue la atomización, de la vena líquida que entra en el dispositivo por medio de una bomba peristáltica.

PRINCIPIOS DEL PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO DE ARGÓN

Un plasma es una mezcla gaseosa eléctricamente conductora que contiene una concentración importante de cationes y electrones, (Las concentraciones de ambos son tales que la carga neta es cero). En el plasma de argón que se usa con frecuencia para el análisis de emisión, los iones y los electrones de argón son las especies conductoras principales.³⁴

Brevemente, la generación del plasma se consigue sometiendo un flujo de gas, que se conoce como gas plasmógeno (Ar usualmente), a la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente que oscila a alta frecuencia. En el proceso de generación del plasma, los iones de Ar y los electrones libres presentes son acelerados siguiendo trayectorias anulares, debido a la alternancia del campo magnético presente producido por el generador de radiofrecuencia,⁶³ (Fig. 21).

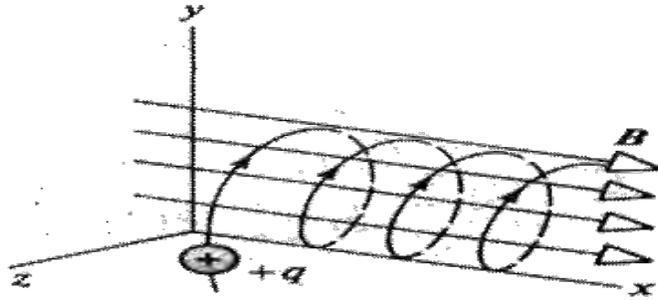
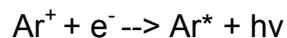
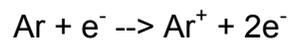


Fig.21. Trayectoria de una partícula cargada en un campo magnético constante⁶³

Por efecto Joule, en este caso de fricción iónica y electrónica, se consiguen elevadas energías, llegando a obtener temperaturas de hasta 8.000 °C en las zonas de máxima intensidad de campo.

Coexistiendo con el plasma encontramos al menos las siguientes especies iónicas: electrones (e^-), iones de argón (Ar^+), átomos de argón en estado fundamental (Ar^0), átomos de argón excitados (Ar^*), moléculas de argón ionizadas (Ar_2^+), neutras (Ar_2^0) y excitadas (Ar_2^*). Con esta mezcla de especies, es de esperar que se produzcan procesos de recombinación radiante del tipo:



Este tipo de procesos explica el hecho de que el plasma aparente ser una llama, cuando en realidad no lo es, no existe ningún proceso de combustión química convencional en el proceso de generación.

La antorcha donde se genera el plasma consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo. A los dos tubos más externos les llega Ar en forma tangencialmente, mientras que al más interno le llega un flujo laminar.⁶³

El flujo de gas en estos tres tubos es variable. El más interno proviene del nebulizador y es el que arrastra la muestra con un flujo de 0.9 L/min. El

intermedio o gas plasmógeno posee un flujo de 0.5 L/min, mientras que en el más externo, el flujo es alto (15 L/min) y tiene la misión de estabilizar el plasma.

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

La radiofrecuencia transmitida es de 27 a 40 MHz La espiral induce un campo electromagnético oscilante al final de la antorcha y en el interior de la espiral. Una chispa de alto voltaje provoca iones de Ar^+ y e^- en las paredes del tubo más externo de la antorcha creando el plasma, el cual llega a la zona de inducción y favorece el acoplado al campo oscilante. La radiofrecuencia origina colisiones no elásticas entre Ar^+ y e^- , de modo que por efecto Joule, se alcanzan temperaturas de hasta 10.000 K, dando lugar a más iones de Ar^+ y excitando los átomos presentes en el plasma hasta una energía característica del primer potencial de ionización del Ar de 15.76 eV.

En el núcleo del plasma se alcanzan temperaturas de hasta 10.000 K. El nebulizador perfora el plasma y las moléculas de muestra son calentadas por conducción y radiación cuando atraviesan el plasma anular. En el centro del canal se alcanzan temperaturas de 5.000 a 7.000 K. El plasma de Ar excita los átomos presentes en la muestra a un estado M^+ . Conociendo la temperatura en el canal central y los valores de las primeras energías de ionización, se sabe que la mayoría de los elementos se ionizarán y aquellos átomos con valores inferiores a 10 eV lo harán en más de un 50%. Es decir el Ar es una fuente de ionización eficiente.

Tanto el plasma como los iones deben pasar desde condiciones atmosféricas a alto vacío en el espectrómetro de masas. Esto se hace gracias a la interfase de extracción de iones, que posee dos conos de metal (Ni o Pt) con un orificio central de 1 mm, a través de los cuales el plasma y los iones son extraídos por vacío al

EM.

Al primer cono se le denomina muestreador o **sampler** y a través de él se accede a una cámara con un vacío de 10 mbar generado por una bomba rotatoria. El segundo cono es el **skimmer** y a través de él se llega a una cámara con una presión de 10^{-3} mbar generada por una bomba Turbomolecular.

Una vez dentro de la cámara principal, el gas es separado de los iones + y bombeado hacia fuera. Los iones remanentes son extraídos y enfocados en el cuadrupolo (donde la presión es de 10^{-6} mbar) a través de las lentes iónicas. Las lentes iónicas tienen como misión enfocar el haz de iones que entrará en el cuadrupolo. Las lentes tienen forma cilíndrica o de plato y son cuatro. Junto con las lentes también existe una barrera de fotones, el cual impide que la luz emitida por los procesos de des-excitación en el plasma pase a través del analizador de masas y llegue al detector.⁶³

APLICACIÓN FORENSE.

Esta técnica es la más novedosa actualmente puesto que puede determinar casi cualquier componente inorgánico con una mínima cantidad de muestra en solución, es decir, en el caso de las mezclas de explosivos de alta potencia que se extraen con disolventes orgánicos, podemos inyectar muestras de compuestos termolábiles o incluso detectar trazas de nitrato de amonio que con las demás técnicas no pudimos detectar.⁶²

La calidad de dichos resultados radica en su gran estabilidad, bajo ruido, poca radiación de fondo y ausencia de interferencias al trabajar en condiciones experimentales apropiadas. Además, con los límites de detección podemos definir con seguridad los componentes de la muestra, pero siempre y cuando haya sido extraída correctamente y no se haya degradado en el proceso.⁶³

8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

No existe una técnica mágica que nos permita identificar y cuantificar los posibles indicios de un artefacto explosivo tras ser detonado.

Para un mejor resultado en la identificación de estos vestigios, es necesario que el perito tenga la información necesaria en lo que respecta a los posibles indicios que puede encontrar en el lugar de los hechos post-exposición, que conozca las técnicas de embalaje, resguardo y manejo de la posible evidencia para que lleguen intactas al laboratorio de análisis forense.

Además debe hacer uso de técnicas presuntivas rápidas (generalmente colorimétricas y visuales) para descartar vestigios inservibles y con ello reducir gastos en los análisis posteriores con técnicas instrumentales más caras y elaboradas.

Es de vital importancia que el experto conozca las sustancias principales que contienen los artefactos explosivos, para poder extraerlas y analizarlas; no solo con la ayuda de una sola técnica, sino apoyándose en alguna otra para un mejor dictamen. Es decir, si se presume de la presencia de nitroglicerina tras un espectro IR que indica la presencia de ciertos grupos funcionales de la molécula, es necesario corroborar esos resultados con un análisis más detallado, ya sea con una cromatografía de gases-masas o en el mejor de los casos mediante la técnica más avanzada que es la EM-FPAI, que arroja resultados altamente precisos y confiables.

Cabe destacar que ninguna técnica será 100% confiable para un dictamen, pero sin importar cual sea, el porcentaje de confianza se incrementará si la muestra se ha identificado, embalado, extraído y tratado correctamente, antes del proceso; que llega a ser muy costoso y tardado para los expertos.

Es importante señalar que sólo el perito puede elegir las técnicas adecuadas para llevar a cabo su análisis, tomando en cuenta las ventajas, desventajas y sobre todo los límites de detección y cuantificación de los métodos.

Además la técnica empleada depende del tipo de indicio que haya encontrado en el lugar de los hechos, la degradación de la muestra por la explosión, del tipo de explosivo y por supuesto de la tecnología con la que cuenta en su laboratorio.

Retomando lo anterior, las técnicas óptimas para la detección de residuos post-explosión, son la cromatografía de gases-masas y la EM-FPAI en el mejor de los casos, ya que en ellas se identifican la mayor cantidad de compuestos, generados después de una explosión, en muestras muy pequeñas y degradadas; y que además tienen la ventaja de ser volátiles.

Pero sin descartar las demás técnicas, debemos señalar que la CLAR es una técnica muy útil para la purificación de muestras orgánicas parcialmente degradadas que después se confirmaran con la CG-EM, ya que la CLAR no es muy sensible para este tipo de compuestos.

La técnica de AA nos sirve ampliamente para la determinación de compuestos explosivos inorgánicos.

Es deber del perito actualizarse en cuanto a los últimos avances tecnológicos y estudios más recientes en lo que a explosivos se refiere, para así estar un paso adelante de los delincuentes, que día con día renuevan la forma de fabricar artefactos explosivos con mezclas nuevas; por lo que es imprescindible que los expertos estén preparados.

8. CONCLUSIONES.

La presente guía presentó una clasificación más simple y práctica de las mezclas explosivas de alta potencia, que facilitó su estudio en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas, usos y características principales.

Se abordaron las formas de analizar el lugar de los hechos post-exposición, para con ello obtener mejores indicios para la identificación forense de mezclas explosivas, de las cuales las más utilizadas son las dinamitas, componentes inorgánicos como el nitrato de amonio y explosivos plásticos como el RDX .

Se describieron las técnicas presuntivas y confirmativas que se utilizan en la práctica forense, además de los trabajos más novedosos en cuanto al análisis instrumental post-exposición, que se han aplicado actualmente.

Con lo cual se determinó de acuerdo con sus ventajas, desventajas y límites de detección; que las más confiables son la cromatografía de gases acoplado a masas y en efecto la EM-FPAI para la detección de elementos traza en muestras degradadas como las obtenidas después de una explosión. Con la finalidad de que el perito escoja la que mejor responda a sus interrogantes.

Con lo anterior se cumplieron los objetivos planteados al inicio de la presente guía.

8. GLOSARIO.

Cápsula de Barreno: Agujero relleno de pólvora y otra materia explosiva, en una roca o en una obra de fábrica, para hacerla volar.

Cordita: Hace referencia a la pólvora sin humo compuesta de nitroglicerina y algodón, la pólvora se mezcla con acetona, para producir una pasta que posteriormente es prensada en forma de cuerda. La **cordita** fue descubierta de forma accidental por el químico germano-suizo *Cristian Friedrich Schöbein* (1799-1868), también responsable del descubrimiento del ozono.

Cribado: Técnica que sirve para separar partículas pequeñas de otras más grandes.

Pentrita: También conocido como *tetranitrato de pentaeritritol*, es uno de los más conocidos explosivos de alta potencia, con un factor de efectividad relativa (factor E.R.) de 1,66. Es más sensible al choque o a la fricción que el TNT o que el tretilo de aluminio. Nunca se usa solo como detonador. Se utiliza principalmente como potenciador, en las cargas explosivas de munición de pequeño calibre, en las cargas superiores de los detonadores, en algunas minas terrestres y blindajes y como núcleo explosivo del cordón detonante.

Pólvora Negra: Mezcla explosiva resultante de la combinación mecánica de las 6 partes en peso de nitrato de potasio o sodio y 4 partes de carbón vegetal o tierra de infusorio.

Prueba de Arena: La prueba de arena o también llamada Prueba del agolpamiento de la arena, se emplea comúnmente para determinar la rapidez relativa con la cual un explosivo desarrolla su presión máxima con respecto al TNT. No hay prueba capaz de comparar directamente las características explosivas de dos o más compuestos; es importante examinar los datos de varias pruebas de agolpamiento de la arena, para calibrar la rapidez relativa.

Los valores verdaderos para la comparación requieren experimentos de campo.

Prueba de Choque: Determina el poder rompedor de un explosivo midiendo el aplastamiento de unos cilindros de cobre (crushers), efectuados por una cantidad dada de muestra explosiva y comparándolos con los valores establecidos de sensibilidad de un explosivo conocido.

Prueba de Fragmentación: Se lleva acabo, preparando cápsulas de barreno de diferentes diámetros y profundidades, su principio fundamental es aprovechar la zona de esfuerzo de tracción formada alrededor del barreno, que esta sometido a la acción de otra fuerza principal; cuando una de estas fuerzas rebasa a la otra se produce la fragmentación de la cápsula de barreno y se miden en porcentaje, los fragmentos de la carga y el área de acción del explosivo.

Prueba del Péndulo Balístico: El Péndulo Balístico es un método clásico para determinar la velocidad de un proyectil. Este sirve también para demostrar algunos principios fundamentales de la física.

La bola es lanzada dentro del péndulo, el cual luego oscila entre un ángulo medible. De la altura alcanzada por el péndulo podemos calcular su energía potencial. Esta energía potencial es igual a la energía cinética del péndulo al final de la oscilación, justo después del choque con la bola.

No podemos igualar la energía cinética del péndulo después del choque con la energía cinética de la bola antes del choque, ya que el choque entre la bola y el péndulo es inelástico y la energía cinética no se conserva en un choque inelástico.

El momento se conserva en todas las formas de choque, sin embargo; sí sabemos que el momento de la bola antes del choque es igual al momento del

péndulo después del choque. Una vez que nosotros conozcamos el momento de la bola y su masa, podemos determinar la velocidad inicial.

Prueba de Plomo: La prueba de plomo o prueba en bloque de plomo, también llamada prueba de Trauzl o simplemente Trauzl, es una prueba para medir la resistencia de los materiales explosivos. Ha sido desarrollado por Isidor Trauzl en 1885.

La prueba se realiza colocando en una lámina 10 gramos de muestra del explosivo, se envuelve y se introduce en un agujero perforado en un bloque de plomo con dimensiones específicas. El agujero se rellena con arena, y la muestra se hace detonar eléctricamente. Después de la detonación, se mide el aumento de volumen de la cavidad. El resultado, en cm^3 , se llama el número Trauzl del explosivo.

Prueba de Temperatura de Explosión: Se preparan barrenos con la mezcla explosiva a un volumen constante y se mide la temperatura alcanzada.

Tretilo de Aluminio: Es un líquido pirofórico que se enciende al hacer contacto con el aire, se utiliza como estándar controlado para las pruebas de potencia de explosivos.

8. REFERENCIAS.

1. Rudin N. Principles & Practice of Criminalistics: *The Profession of Forensic Science*. CRC Press. London, **2000**.
2. Davis L.T. *The Chemistry of Gunpowder and Explosives*. Wiley, New York. **1973**.
3. Marshall A. Explosives: Their History, Manufacture, Properties & Test. Gordon Press Publications. **1991**.
4. Partington J. R. *A History of Greek Fires and Gunpowder*. Johns Hopkins University Press. **1998**.
5. Avakhan J. *The Chemistry of Explosives*. Rsc paperbacks. 2nd edn. Cambridge; **2004**.
6. Concling A. J. *Chemistry of Pyrotechnics*. Marcel Decker Inc. New York. **1985**.
7. Pickett M. Explosives Identification Guide. Delmar Publishing. New York **1998**.
8. Zemana S, Bartei C. Some Properties of Explosive Mixtures Containing Peroxides Part I. Relative Performance and Detonation of Mixture Explosives. *J. Hazard Mater.* **2008** , 154: 199-203.
9. Zemana S. Trzcinski A.W, Matyas R. Some Properties of Explosive Mixtures with Peroxides. *J. Hazar. Mater.* **2008**; 154: 192-198.
10. Brown G. I. Davis A. *The Big Bang: A History of Explosives*. Sutton Publishing. New York. **1998**.
11. Noon K.R. *Engineering Analysis of Fires and Explosions*. CRC Press. New York. **1995**.
12. Eckert W.G. *Introduction to Forensic Sciences*. CRC Press. 2nd edn. New York. **1996**.
13. Saferstein R. *Criminalistics: An Introduction to Forensic Science*. Prentice Hall. 7th edn. New York. **2001**.
14. Kubic T. Petraco N. *Forensic Science Laboratory Experiment Manual and Workbook*. CRC Press, New York. **2002**.

15. Nordby. J. *Forensic Science: An Introduction to Scientific and Investigative Techniques*. CRC Press. New York. **2002**
16. Siegel J.A. Knupfer G.C. *Encyclopedia of Forensic Science*. Academic Press. London. **2000**.
17. Osterburg J.W. Ward R. *Criminal Investigation: A Method for Reconstructing the Past*. Anderson Pub Co. New York. **2000**.
18. Rudin N. *Principles & Practice of Criminalistics: The Profession of Forensic Science*. CRC Press. New York. **2000**.
19. Zonderman J. *Beyond the Crime Lab: The New Science of Investigation*. John Wiley & Sons. New York. 1990.
20. *A Guide for Explosion and Bombing Scene Investigation, Washington, DC: National Institute of Justice 2000*. CRC Press. New Jersey. **1998**.
21. Detienne C. Thomas C. *Physical Development of Natural and Criminal Fires*. Publishing Ltd. New Jersey. **1994**.
22. Mozayani A. *The Forensic Laboratory Handbook, Procedures and Practice*. Humana Press. New York. **2006**.
23. Brunelle, RL, Garner DD, y Wineman PL, "Program of Quality Garanty for the Procedures of Fires Laboratory and Explosives ", *J. Forensic Sci.* **2006**. 27 (4):774-782.
24. *Proceedings from International Workshop on Forensic Aspects of Low Explosive Devices*. London. **2000**.
25. Phillips SA and Hilley R. *Workshop on Explosive Trace Analysis Methods*. Science & Justice. **1999**; 39: 261-268.
26. Twibell, JD, Wright R, Sanger DG, Bramley, RK, Lloyd JBF, y Downs NS, "The Efficient Extraction of Some Commons Organic Explosives from Hands Samples for the Analysis Liquid-Gas and Thin Layer Chromatography", *J. Forensic Sci.* **2006**. 29 (1):277-283.
27. Furton KG, Wu L and Almirall JR. Optimization of Solid-Phase Microextraction (SPME) for the Recovery of Explosives from Aqueous and Post- Explosion Debris Followed by Gas and Liquid Chromatographic Analysis. *J. Forensic Sci.* **2002**.14: 412-419.

28. Hiley, RW, "The Thin Layer Chromatography (TLC) Investigations and Applications in Forensic Sciences of Explosives in the 70s Decade " *J. Forensic Sci.* **2007**. 38 (4):864-873.
29. Peterson, GF, Dietz, WR, y Stewart, LE, "Identification of Nitrates of Alquilammonium Explosives whit Thin Layer Chromatography", *J. Forensic Sci.* **2006**. 28 (3):638-643.
30. Twibell, JD, Hogar JM, Smalldon KW, la Dirección General de Higgs, y Hayes, TS, "Solvents Evaluation for the Recuperation of Nitrogliceryn Traces in Hands Samples with Cotton Hyssopus". *J. Forensic. Sci.* **2006**. 27 (4):792-800.
31. Uzer A. Apakr, E. Spectrophotometric Determination of Cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) in Explosive Mixtures and Residues with the Berthelot Reaction. *Anal. Chem. Acta.* **2008**; 212:53-64.
32. Twibell, JD, Home JM, Smalldon KW, y la Dirección General de Higgs, "The Traces of Nitrogliceryn Transference to the Contact whit Comercial Explosives", *J. Forensic Sci.* **2005**. 27 (4):783-791.
33. Beveridge, A. *Forensic Investigation of Explosions*. Taylor & Francis edn. London. **1998**.
34. Skoog, *Química Analítica Instrumental*. 6a ed. Mc-Graw Hill. México. **2008**.
35. Wendlandt. WM. Hecht, HG. *UV Spectroscopy*. Interscience Publishers/John Wiley. New York. **1996**.
36. Settle.F. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice Hall. New Jersey. **1997**.
37. Williams, D.H. Fleming, I. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*. Mc-Graw Hill. London. **1990**. 264-275.
38. Daly. L.H. Wiberley. S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 3a ed. Academic Press. California. **1990**.
39. Schrader B. *Infrared and Raman Spectroscopy*. VCH. New York. **1995**.
40. Eliasson, C. Macleod, N.A. Noninvasive Detection of Liquid Explosives Using Raman Spectroscopy. *Anal. Chem. Acta.* **2007**. 79 (21), 8185-8189.

41. Haswell, S.J. *Atomic Absorption Spectrometry, Theory, Design and Applications*. Vol.5. Elsevier. New York. **1991**.
42. Lajunen L.H. Peramaki. P. *Spectrochemical. Analysis by Atomic Absorption and Emission*. 2a ed. Royal Society of Chemistry. Cambridge. **2004**.
43. Broekaert J.A. *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*. Wiley-VCH. Germany. **2002**.
44. Sperling M. Welz B. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3a ed. VCH Publishers. New York. **1990**.
45. Husakovia, L.J. Characterization of Industrial Explosives Particles based to the Metallic Oxides Determination, Using Atomic Absorption Spectrometry. *J. Forensic Sci.* **2008**. 178, 146-152.
46. Knox, J.H. Kauer, B. *High Performance Liquid Chromatography*. Wiley Interscience. New York. **1999**.
47. Meyer V. *Practical High-Performance Liquid Chromatography*. John Wiley & Sons. USA. **1994**
48. Raymond. S. *Techniques and Practice of Chromatography*. Marcel Dekker. USA. **1995**.
49. Johns C, Shellie A.R. Potter G.O. O' Reilly W.J. Identification of Homemade Inorganic Explosives by Ion Chromatographic Analysis of Post-Blast Residues. *J. Chromatogr. A.* **2008**; 1182: 205-214.
50. Yinon, J. *Analysis for Explosives Traces with HPLC/ECD*. Press, New York. **2004**.
51. Meng H.B, Wang T.R, Guo BY, Hashi Y, Guo CX, Lin JM. Simultaneous Determination of Inorganic Anions and Cations in Explosive Residues by Ion Chromatography. *Talanta.* **2008**; 76:241-245.
52. Mc Nair, H. Miller, J. *Basic Gas Chromatography*. In Canada: John Wiley & Sons. New York. **2001**.
53. Schomburg G. *Gas Chromatography: A Practical Course*. VCH. Germany. **1990**.
54. Giddings J.C. *Unified Separation Science*. Wiley-Interscience. USA. **1991**.

55. Yinon J. *Advances in Forensic Applications of Mass Spectrometry*. CRC Press. New York. **2004**.
56. Rouessec A. *Análisis Químico y Técnicas Instrumentales Modernas*. McGraw Hill. Madrid. **2003**.
57. Rubinson J. *Análisis Instrumental*. Prentice Hall. New York. **2000**.
58. Yinon J. Trace Analysis of Explosives in Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry with a Temperature-Programmed Injector. *J. Chromatogr. A*. **1996**, 742: 206-209.
59. Harvey D.S, Wenzel J.T Selective Gas-Phase Capture of Explosives on Metal Polymers. *J. Chromatogr. A*. **2008**. 1192: 212-214.
60. Walsh ME, Ranney TA. Determination of Nitroaromatic, Nitramine and Nitrate Ester Explosives in Water Using Solid Phase Extraction and Gas Chromatography - Electron Capture Detection: Comparison with High-Performance Liquid Chromatography. *J. Forensic Sci.* **1998**; 36: 406-416.
61. Bader M, Johannes GT, Angerer JM. Analysis of Nitroaromatic Compounds in Urine by Gas Chromatography-Mass Spectrometry for the Biological Monitoring of Explosives. *J. Chromatogr. B*; **1998**; 710: 91-98.
62. Moore, G.L. *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*. Vol.3. Elsevier. New York. **1991**.
63. Jarvis K.E. Gray A.L. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Chapman and Hall. New York. **1992**.