



*Universidad Nacional Autónoma de  
México  
Facultad de estudios superiores  
Zaragoza*

CARRERA:

**QUÍMICA FARMACÉUTICA BIOLÓGICA**

**DETERMINACIÓN DE ANTIMONIO, BARIO Y PLOMO  
POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA  
ACOPLADA A INDUCCIÓN DE PLASMA EN MANOS  
DE PERSONAS QUE HAN DISPARADO UN ARMA DE  
FUEGO.**

TESINA  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO  
PRESENTA  
LIMA ARELLANO CECILIO

Asesor: M en C. Valentín Islas Pérez

**MÉXICO D.F. MAYO DE 2011**



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.

*Ni la cruz de la infancia bastan,  
Ni el martillo del Gólgota, ni la angélica  
Memoria, para destruir la guerra.*

*Los soldados lloran de noche  
Antes de morir, son fuertes, caen  
A los pies de las palabras aprendidas  
Bajo las armas de la vida.*

*Cifras amantes, soldados,  
Anónimos ruidos de lágrimas.*

*Salvatore Quasimodo*

Agradezco infinitamente a mis padres, familiares, amigos y Dios, por acompañarme en esta aventura, por cristalizar este proyecto, a ellos le dedico este trabajo; que en parte también es suyo. Porque sabían que no me daría por vencido.

Con cariño muy especial a mis amigos de la Escuela Secundaria Oficial número 162 Ricardo Flores Magón de la generación 1987-1990.

A mis amigos de teatro y al grupo 452 y 451, en especial a Juan Carlos Arriaga Díaz (RIP) de la Escuela Nacional Preparatoria número 7 Ezequiel A. Chávez de la generación 1991.

A mis amigos de los grupos 1102 y 0021 de la generación 1996 DEL Colegio de Historia de la Facultad de Filosofía y Letras.

A mis amigos del grupo 1158 de la carrera de QFB de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza a la generación 1998.

**Tal vez tú puedas pensar que todo esto es un desatino, pero Benito está contento... Porque tiene un disco del pingüino.**

(Un pingüino en mi ascensor. La balada de Benito Carrizosa del LP disfrutar con desgracias ajenas, Madrid, España, 1989.)

**Lo que un padre da a sus hijos: sangre, nombre y lengua.**

**SELAM!**

CONTENIDO		
1.	RESUMEN	1
2.	INTRODUCCIÓN	2
3.	OBJETIVOS	6
3.1.	OBJETIVO PRIMARIO	6
3.2.	OBJETIVO SECUNDARIO	6
4.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	7
5.	IMPORTANCIA DEL ESTUDIO	7
6.	LIMITACIONES DEL ESTUDIO	8
7.	TIPO DE ESTUDIO	8
8.	MARCO TEÓRICO	9
8.1.	ANTECEDENTES HISTÓRICOS	9
8.2.	GENERALIDADES SOBRE BALÍSTICA	11
8.3.	PRUEBAS CUALITATIVAS PARA EL RESIDUO DE DISPARO DE ARMA DE FUEGO	14
8.3.1.	PRUEBA DE WALKER	14
8.3.2.	PRUEBA DEL RODIZONATO DE SODIO	16
8.4.	PRUEBAS CUANTITATIVAS PARA EL RESIDUO DE DISPARO DE ARMA DE FUEGO	17
8.4.1.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA ( <b>AAS</b> )	17
8.4.2.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA POR HORNO DE GRAFITO ( <b>GFAAS</b> )	20
8.4.3.	ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA ACOPLADA A INDUCCIÓN DE PLASMA ( <b>ICP-AES</b> )	22
8.4.4.	CROMATOGRAFIA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN ( <b>HPLC</b> ) Y ELECTROFORESIS CAPILAR ( <b>CE</b> )	28

9.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	34
10.	CONCLUSIONES	36
11.	ANEXOS	37
12.	REFERENCIAS	41

## 1. RESUMEN

El presente proyecto da a conocer la Espectroscopia de Emisión Atómica Acoplada a Inducción de Plasma (**ICP-AES**), ésta técnica instrumental es una evolución natural de la Espectroscopia de Emisión Atómica (**AES**), a la vez complementaria con el método instrumental de Espectroscopia de Absorción Atómica (**AAS**)<sup>1</sup>

Las técnicas instrumentales antes mencionadas tienen utilidad en la detección y cuantificación de metales y no metales en el rango de partes por millón, su aplicación en las ciencias forenses sirve para determinar antimonio, bario y plomo. Los cuales son los principales elementos metálicos en los componentes del cartucho de un arma de fuego, tales residuos relacionan a una posible persona con la utilización de las mismas.

Para ubicar el tema y no profundizar en temas de balística; se mencionará lo necesario para las cuestiones de naturaleza química, la cual implica a la persona sospechosa de haber disparado un arma de fuego cuando se comete un delito, se tratará brevemente en pocas líneas.

Las pruebas presuntivas del rodizonato de sodio para detectar plomo y bario, la prueba de Walker para identificar nitritos, además de determinar la distancia del disparo del arma de fuego; para después continuar con las pruebas confirmatorias como son las técnicas instrumentales de Espectroscopia de Absorción Atómica (**AAS**) y Espectroscopia de Emisión Atómica Acoplada a Inducción de Plasma (**ICP-AES**). La utilización de la Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (**HPLC**), y la Electroforesis Capilar (**CE**), para identificar y separar los residuos de los compuestos orgánicos del propelente de la pólvora como son por ejemplo: nitrocelulosa, nitroglicerina, difenilamina, entre otros.

## 2. INTRODUCCIÓN

En la ciudad de México las armas de fuego se utilizan en un 80% de los delitos y en el 65% de los homicidios. Los datos aportados por el Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (**INEGI**), en 2008 se registraron 14,007 asesinatos en el país, un incremento del 58% en relación al total del 2007. Las estadísticas del INEGI se basan en las actas de defunción en todo el país<sup>2</sup>.

Ante tales hechos, para la química forense y el científico forense representa un campo de acción que contribuye a esclarecer un delito y la impartición de la correspondiente procuración de justicia a cargo de la instancia competente.

Para el presente estudio relacionado con el disparo de armas de fuego, para facilitar su estudio se divide en balística exterior y balística interior.

- Balística interior ocurre inmediatamente después de oprimir el gatillo y los eventos relacionados con el proyectil hasta el momento en que sale por la boca del cañón.
- Balística exterior estudia el vuelo de la bala al momento de dejar la boca del cañón hasta llegar a la superficie de impacto.<sup>3</sup>

por su importancia química nos enfocaremos en la balística interior debido a que involucra varios aspectos de interés como son: componentes del proyectil, reacciones químicas involucradas durante la deflagración, residuos mismos que deja un disparo y productos del disparo sin arder completamente, la balística exterior no será abordada en este proyecto.

Desde el punto de vista legal o jurídico en delitos donde interviene un disparo de arma de fuego, se plantean dos interrogantes destacándose los relacionados con:

- I. La determinación de la mano de quien hizo el disparo.
- II. La determinación de la distancia a la que fue hecho el disparo.



La respuesta en ambas preguntas tiene que ver con la aplicación de una estrategia analítica que consiste en lo siguiente:

Primera fase:

- Aplicación de pruebas presuntivas para la mano que realizó el disparo:  
Prueba del rodizonato de sodio
- Aplicación de pruebas presuntivas para distancia:  
Prueba de Walker

Segunda fase:

- Aplicación para la prueba en relación con la mano que hizo el disparo:  
Son las técnicas instrumentales de Espectroscopia de Absorción Atómica (del inglés Atomic absorption spectrometry **AAS**), la cual tiene una sensibilidad para cuantificar concentraciones desde 0.4ppm para bario  
Espectroscopia de Emisión Atómica Acoplada a Inducción de Plasma (**ICP-AES** del inglés Inductively Coupled Plasma with atomic emission Spectrometry), cuenta con una sensibilidad para cuantificar concentraciones desde 0.2ppm para bario.
- Aplicación para la prueba de distancia no hay técnica instrumental

Las siguientes técnicas son brevemente mencionadas para dar un panorama del quehacer forense de la química:

- Prueba de Walker esta prueba tiene por objeto identificar la presencia de nitritos en la ropa, alrededor del orificio de entrada del proyectil causada por el disparo del arma de fuego, el cual es identificado mediante la reacción química que se desarrolla sobre una hoja de papel fotográfico formando un diazo compuesto de color rojo a naranja.
- Prueba de rodizonato de sodio se basa en la identificación de bario y plomo en las manos del sospechoso de realizar el disparo de arma de fuego.<sup>4</sup>

- Microscopia comparativa, el análisis consiste en examinar cada marca en la bala que ha sido hecha por el arma de fuego, durante la carga, disparo y descarga. Si un par exacto es obtenido se concluye que las balas o cartuchos provienen de la misma arma.
- Microscopia Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos-X (**SEM/EDX** del inglés Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive X-ray), basado en la morfología y composición elemental de partículas, principalmente esféricas menor a 10µm características de plomo, bario y antimonio del Residuo de disparo de Arma de Fuego (**GSR** del inglés GunShot Residue).<sup>5</sup>
- Espectroscopia de Absorción Atómica (**AAS** del inglés Atomic Absorption Spectrometry). Los átomos libres producidos en un atomizador (llama u horno de grafito calentado eléctricamente), a partir de una muestra pueden absorber radiación de su longitud de onda específica de resonancia generada por una fuente externa (por ejemplo una lámpara de cátodo hueco o una lámpara de descarga sin electrodos). Si la luz de esta longitud de onda específica pasa a través del atomizador que contiene el vapor atómico del elemento, parte de la luz será absorbida, y el grado de absorción será proporcional a la densidad de átomos en el paso de la luz. En investigaciones forenses es útil ya que nos permite cuantificar antimonio, bario y plomo, ya que solo esta combinación es considerado como **GSR**.<sup>6</sup>
- Espectroscopia de Emisión Atómica Acoplada a Inducción de Plasma (**ICP-AES** del inglés Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry), Se basa en la medición de la radiación de la línea espectral emitida por átomos excitados en un plasma de Argón generado por calentamiento inductivo con un campo electromagnético de alta frecuencia, es una técnica de multielementos que permite el análisis simultáneo de un gran número de elementos, (antimonio, bario y plomo) para el caso de **GSR** en una sola muestra.<sup>7</sup>

Las dos técnicas que a continuación se mencionan ayudan a identificar compuestos orgánicos (propelente) de los cartuchos.

- Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (**HPLC** del inglés High Performance Liquid Chromatography), el acierto de esta técnica es activar una completa separación de todos los componentes antes de pasar al detector; es acompañada por la selección de la fase estacionaria y velocidad de flujo. En el caso de **GSR** separa los componentes orgánicos que son sensibles al calor como lo son: nitroglicerina, difenilamina, 4-nitrotolueno entre otros.
- Electroforesis Capilar (**CE** del inglés Capillar Electrophoresis), técnica analítica que usa una corriente eléctrica, un capilar fusionado de sílica llenado con buffer para separaciones rápidas y eficientes. En **GSR** es útil ya que cuantifica compuestos orgánicos del propelente de las balas como los descritos en el párrafo anterior. <sup>8</sup>

## **3. OBJETIVOS**

### **3.1. OBJETIVO PRIMARIO**

Realizar una revisión bibliográfica de la técnica de espectroscopia de emisión atómica acoplada a inducción de plasma como método confiable para la detección antimonio, bario y plomo en residuos por disparo de arma de fuego en relación a la espectroscopia de absorción atómica.

### **3.2 OBJETIVO SECUNDARIO**

El análisis de bibliografía permitirá analizar ventajas y desventajas de los métodos instrumentales de espectroscopia de absorción atómica con el método de espectroscopia de emisión atómica acoplada a inducción de plasma.

## 4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Debido a que las armas de fuego son ampliamente usadas en hechos delictivos y, aunque existen técnicas presuntivas y confirmatorias para detectar el residuo de disparo de arma de fuego (**GSR**). En el caso de las técnicas instrumentales de espectroscopia de absorción atómica (**AAS**) y espectroscopia de emisión atómica acoplada a inducción de plasma (**ICP-AES**) para cuantificar las concentraciones de los compuestos de metales, en este caso: ( el combustible sulfuro de antimonio, oxidante nitrato de bario, e iniciador estífnato de plomo, combinación; de estos tres metales es considerada **GSR**).<sup>11</sup> La importancia de determinar también los componentes orgánicos como los son el 2,4-dinitrotolueno, difenilamina, 2-nitrodifenilamina por mencionar algunos, para tener un resultado más probable que se trata de un disparo de arma de fuego, la utilización de la cromatografía de líquidos de alta resolución (**HPLC**) y la electroforesis capilar (**CE**) se cumple con este punto.

En la presente revisión de la bibliografía se pretende compilar y comparar éstas técnicas instrumentales, reuniendo la información necesaria para su consulta.

## 5. IMPORTANCIA DEL ESTUDIO

En el laboratorio de química forense el método instrumental de absorción atómica acoplada a inducción de plasma (**ICP-AES**) es una herramienta analítica que permite hacer corridas analíticas para identificar y cuantificar diferentes compuestos de elementos metálicos con una sola muestra. Es por eso que este trabajo pretende realizar una comparación de **ICP-AES** con la técnica de **AAS** exponiendo sus ventajas y desventajas, así como una comparación de sus sensibilidades, de esta manera se reunirá la información necesaria para su consulta.

## 6. LIMITACIONES DEL ESTUDIO

Las limitaciones del estudio fue la búsqueda de información, traducción e interpretación dado que se tienen que traducir del inglés. En las hemerotecas no se cuenta con todos los números consecutivos o dejaron de comprar las revistas limitando el número de artículos disponibles para este trabajo. Su rastreo por internet, en algunos casos el artículo se puede bajar o solo dan un pequeño resumen.

## 7. TIPO DE ESTUDIO

El presente proyecto es un estudio longitudinal, retrospectivo y documental; Fue llevado a cabo buscando información en libros y revistas relacionados con el tema (desde 1998 hasta 2009), utilizando las palabras clave: gunshot residue, **AAS** in forensic sciences, **ICP-AES** in forensic sciences, antimony, barium and lead in gunshot residue y **GSR** in forensic sciences.

Lo primero es buscar en los Abstracts, (Chemical Abstracts y Analytical Abstracts) por tema como por ejemplo: **AAS** in forensic sciences, después se procede a leer los abstracts, luego, buscar los artículos en revistas como son: Journal Forensics Science, Journal Forensic International, a la vez que se consultan libros texto para redactar los conceptos teóricos.

## 8. MARCO TEÓRICO

### 8.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Desde la invención de la pólvora por el pueblo chino para la manufactura de sus fuegos artificiales, su posterior utilización en las armas de fuego, las cuales antiguamente eran identificadas por el taco, posteriormente con la invención del cartucho aparecieron los proyectiles, cuyas características (calibre, número, anchura y dirección de estrías), eran utilizadas para realizar el debido cotejo entre los proyectiles relacionados con el hecho y disparados con el arma cuestionada dando el dictamen en conclusiones si el proyectil ha sido o no disparado por el arma del acusado.

En el siglo XIX con los iniciadores Henry Goodard (1835), Alejandro Lacassagne (1889), Paul Jeseride (1893), y Víctor Balthazard, este último fue “el primero en formular la nomenclatura de diversos elementos del arma que imprimen su huella en la bala o en el casquillo y observó que, incluso en una fabricación en serie y con el mismo utillaje, su aspecto varía hasta el punto de permitir la identificación”.

Ya había un avance desde el punto de vista físico para contestar la incógnita ¿quién disparó un arma de fuego?; faltaba el aporte de la ciencia química. Un importante avance se hace con el Doctor Gonzalo Iturrioz (1913), utilizó la parafina como medio para fijar los productos nitrados, allí surgió por primera vez, la parafina como sustancia capaz de fijar aquellos productos derivados de la deflagración de la pólvora que pudieran quedar adheridas a una superficie y en esa parafina se aplicó el reactivo de Guttman (difenilamina-sulfúrica), Teodoro González (1931) del Laboratorio de Identificación Criminal de México introduce la prueba de Fernández Benítez, Cuba (1922), conocida como prueba de la parafina, J.T. Walker (1937) aplica la reacción orgánica para identificar nitritos, descrita por Griess (1858), la prueba del rodizonato de sodio para identificar bario y plomo descrita por Fielg (1954), la prueba de Harrison-Gilroy (1959), utiliza trifenilarsonio para identificar antimonio. Otro avance se da con Ruch (1964) cuando el análisis por activación de neutrones fue aplicado para detección cuantitativa de antimonio y bario; en México, la Comisión Nacional de Energía Nuclear y la Dirección de Servicios periciales de la Procuraduría del Distrito Federal, en 1972 hicieron por primera vez experiencias activando en un reactor nuclear los moldes de parafina de las manos de personas que habían disparado armas de fuego, sin embargo; por razones de orden

económico ese mismo año las experiencias se suspendieron, no obstante los éxitos obtenidos.<sup>9</sup>

Sin embargo, la espectroscopia de absorción atómica Wolten, (1979) voltimetría anódica, Bratin (1981), microscopía electrónica de barrido, Boehm (1971) son entre los más comunes para fechar la mayoría de esos procedimientos encontrados en la fracción inorgánica de **GSR**, en particular el análisis elemental de plomo, bario y antimonio han sido ampliamente utilizados, esta combinación elemental es la característica cercana a todo **GSR**.<sup>10</sup> La electroforesis capilar, Northrop (1991), Hagardorn y Mc Cord (1992), empezó aplicando para componentes orgánicos e inorgánicos, hoy día representa una técnica sensata y ampliamente aceptada.<sup>11</sup>



## 8.2. Generalidades sobre balística

La balística forense “comprende el estudio tanto de armas de fuego como todo los demás elementos que contribuyen a producir el disparo, también los efectos dentro del arma, durante la trayectoria del proyectil, y en el objetivo”. Su estudio se divide en:

- Balística interior, se ocupa de todos los fenómenos que ocurren en el arma a partir en que la aguja percutora golpea el fulminante del cartucho hasta que el proyectil sale por la boca de fuego del cañón.
- Balística exterior estudia los efectos que ocurren en el proyectil desde el momento en que sale del arma hasta que da en la superficie de impacto.
- Balística de efectos, estudia los daños producidos por el impacto del proyectil sobre la superficie alcanzada.

Las armas de fuego son instrumentos de dimensiones y formas diversas, (diseñadas para descargar proyectiles con intento de incapacitar o matar) <sup>12</sup> al lanzar violentamente ciertos proyectiles aprovechando la fuerza expansiva de los gases que se desprenden en el momento de la deflagración de la pólvora; <sup>13</sup> Cuando son encontradas en la escena del crimen caen en una de las cuatro principales clases:

- a) Escopetas.
- b) Rifles.
- c) Pistolas.
- d) Subametralladoras.

El calibre es definido como “un término alfanumérico” usado para especificar que un cartucho fue diseñado para ser descargado por un arma de fuego. <sup>14</sup>

Los cartuchos hospedan todos los componentes de la munición: el iniciador, el propelente (pólvora), sus formulaciones son muy variadas y están compuestas principalmente de nitrato de potasio (78%), carbón 12% y azufre (10%), otras contienen, nitrocelulosa (98.5%), difenilamina (1%) y pigmento (0.5%) <sup>15</sup>

Otras formulaciones contienen:  $\text{NaNO}_3$  6-15%, combustible orgánico (urea, metilamina, nitrato de etilenglicol, glicerol) 4-10%, poliacrilamida como agente espesante 0.3-2.0%,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  como agente enlazante 0.01-2.50% en peso y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , detonación estable y características de almacenaje durante tiempos prolongados. <sup>16</sup>

Otro tipo de formulación contiene: trinitroresorcinato de plomo 32-42%, tetraceno 2-8%, sensibilizador ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 9-20%,  $\text{PbO}_2$ , 4-10%, aerosil 0.005-0.1% del peso total y  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,

opcionalmente puede contener 0.15-4.6% peso total de aditivo (grafito). Efectividad y seguridad en operación.<sup>17</sup>

La siguiente su formulación contiene: Trinitroresorcinato de plomo como iniciador 30-40%, tetraceno como sensibilizador 6-10%;  $\geq 2\%$  sales del grupo conocido  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $NaNO_3$ ,  $Na_2C_2O_4$ ,  $TiO_2$ ; como agente oxidante 20-40%,  $SiO$  ó  $SiS_2$  como combinación 5-15% nitrocelulosa y nitroglicerina y goma arábica como enlazante  $\leq 1\%$  peso total.<sup>18</sup>

Los principales elementos son plomo, bario y antimonio, usualmente los tres están presentes, los elementos menos comunes incluyen, aluminio (Al), azufre (S), estaño (Sn), calcio (Ca), potasio (K), cloro (Cl) y silicio (Si), la pólvora de base simple cuando el ingrediente básico es nitrocelulosa y base doble cuando es adicionada del 1 al 40% de nitroglicerina.<sup>22</sup> Los tres principales componentes en una munición juegan un papel muy importante en la formación e identificación de GSR:

- El iniciador estífnato de plomo, el cual es puesto en el pocillo de la bala y golpeado por el percutor.
- El oxidante nitrato de bario, el cual da oxígeno rápidamente, el oxígeno es necesario para quemar el combustible.
- El combustible sulfuro de antimonio, el cual se quema a muy alta velocidad, el propósito de este abrazamiento inicial es para la ignición de la pólvora, la cual impulsa a la bala.

Los cartuchos de las escopetas son usualmente de plástico con latón o cubiertos con una base de acero y los proyectiles están contenidos dentro del casquillo.

La utilidad de los cartuchos gastados recobrados en la escena del incidente de un tiroteo provee información importante; ya que cada marca (presente o ausente), la forma y posición del extractor ayuda a determinar el tipo de arma implicada.<sup>19</sup>

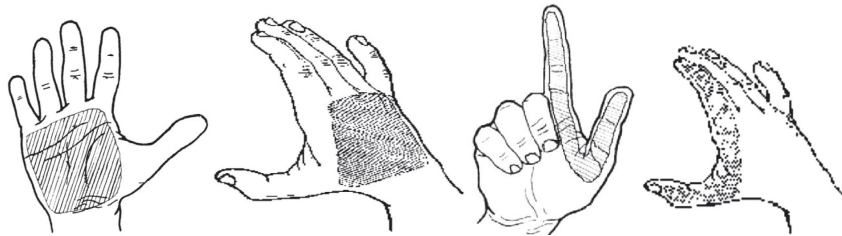
El metal más común para los proyectiles es el plomo, algunas veces endurecido con otros metales como: el antimonio (concentración establecida por el fabricante 0-1.5%),<sup>20</sup> otros metales también son: estaño, hierro, aluminio y latón.

- El proceso de descarga para una munición en un arma de fuego implica el recurso de un mecanismo mecánico, el cual hace que el martillo vuele hacia adelante y de un golpe percutor cuando el gatillo es presionado y llega al pocillo del iniciador desencadenando que el propelente se incendie en la base de la bala, causando que ésta se mueva a lo largo del barril ocasionando una salida de residuos de

descarga. Estos residuos pueden ser depositados en una superficie, incluyendo manos, cara, cabello o ropas del tirador.

- Manos. Es el lugar más común para colectar el **GSR** de los sospechosos de un tiroteo. La recolección se enfoca a cuatro principales regiones de la mano (dorso derecho, palma derecha, dorso izquierdo y palma izquierda). El número de partículas en las manos del tirador es alta, comparada a las recolectadas en diferentes áreas del blanco, como se muestra en la siguiente figura. <sup>21</sup>

#### **Regiones de la mano en donde se toma la muestra para identificar el GSR**



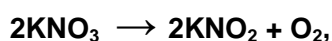
- Cara. La cara de un tirador puede ser muestreada en ocasiones cuando las armas de fuego, tales como rifles y escopetas puedan ser usadas en el tiroteo.
- Ropa. La ropa con frecuencia preserva la evidencia de GSR, hasta si las manos del tirador han sido lavadas o ha pasado entre 6 y 8 horas después del tiroteo y el tiempo de recolección debido a que la técnicas instrumentales de **AAS** e **ICP-AES** pierden confiabilidad dando falsos positivos. <sup>22</sup>

Recordemos que los gases y partículas expulsadas por un arma de fuego se conocen como residuo de disparo de arma de fuego (**GSR**); la detección de tales residuos en una persona implica la probabilidad de manejar armas de fuego. En este proyecto se mencionarán las siguientes técnicas: la prueba de Walker, Prueba del rodizonato de sodio, espectroscopia de absorción atómica (**AAS**), espectroscopia de emisión atómica acoplada a plasma (**ICP-AES**), cromatografía de líquidos de alta resolución (**HPLC**) y electroforesis capilar (**CE**).

## 8.3. PRUEBAS CUALITATIVAS PARA RESIDUO DE DISPARO DE ARMA DE FUEGO

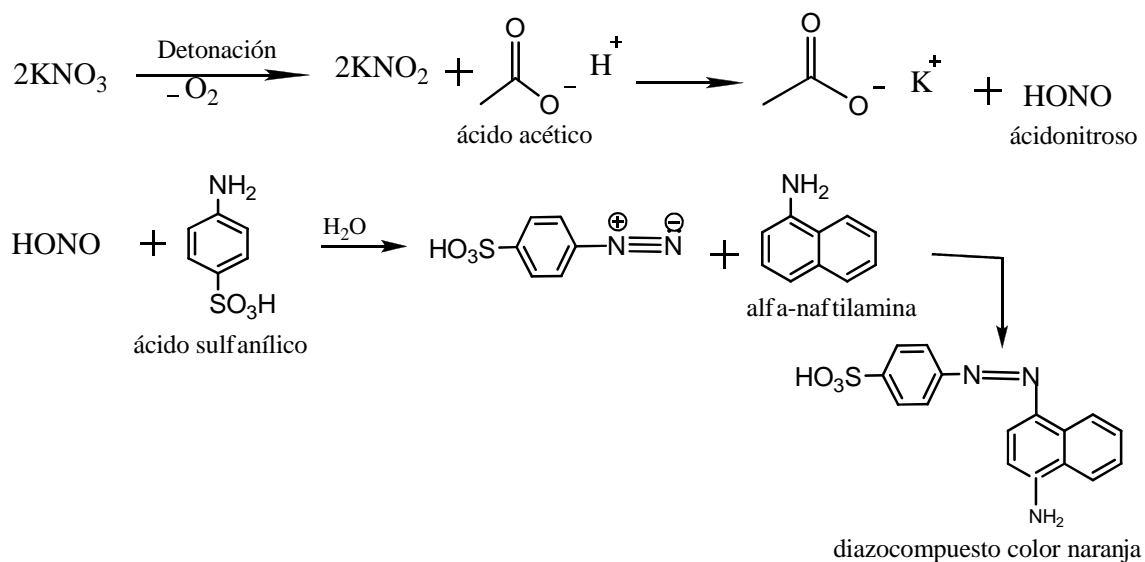
### 8.3.1. Prueba de Walker

La prueba de Walker tiene por objetivo identificar la presencia de nitritos en la ropa, alrededor del orificio de entrada del proyectil del arma de fuego. Al producirse un disparo de arma de fuego se desprenden, como resultado de la deflagración de la pólvora, derivados nitrogenados –nitritos— provenientes del nitrato de potasio (otros compuestos de nitrato pueden ser:  $\text{BaNO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ), teniendo la siguiente reacción química:



Por lo tanto, el nitrito es identificado mediante la reacción química que se desarrolla sobre una hoja de papel fotográfico, el cual fue previamente tratado con una solución de  $\alpha$ -naftilamina y ácido sulfanílico, formando un diazo compuesto de color naranja a rosado, el cual se observa sobre la superficie del papel fotográfico. La secuencia de la reacción se muestra abajo.

#### Secuencia de reacciones para la prueba de Walker



Moreno<sup>23</sup> en su libro de publicado describe los pasos de la técnica de Walker, la cual es la siguiente:

- Desensibilizar el papel fotográfico con una solución de hiposulfito por 3 minutos.
- Lavar por tres minutos, dejar secar, aplicar sobre su superficie gelatinosa la solución de ácido sulfanílico con la ayuda de un algodón.
- Una vez seco se procede a aplicar la solución de  $\alpha$ -naftilamina.
- La parte problema de la prenda se pone sobre la superficie gelatinosa del papel fotográfico.
- Con un lápiz se marca en el papel fotográfico el orificio dejado por el proyectil
- Sobre la prenda se coloca un lienzo delgado previamente humedecido con una solución de ácido acético.
- Al lienzo humedecido se le sobrepone otro igual, pero seco.
- Con la plancha tibia se presiona toda la superficie del lienzo seco durante 5 minutos.
- Finalmente se retiran con cuidado todas y cada uno de los objetos que se colocaron sobre el papel fotográfico.

Los resultados de la prueba de Walker son los siguientes:

- La prueba es positiva cuando se observa en el papel fotográfico puntos de color rojo a rosado.<sup>23</sup>
- Para calcular la distancia del disparo, se realizan pruebas con el arma cuestionada y cartuchos de la misma marca son utilizados en el caso del problema, una serie de ensayos con el propósito de recabar varios testigos o patrones que sirvan como puntos de referencia para compararlos con el problema, es posible calcular la distancia a la que se hizo el disparo, siempre y cuando éste no se haya efectuado a una distancia mayor de 75cm, por regla general.

### 8.3.2 PRUEBA DEL RODIZONATO DE SODIO

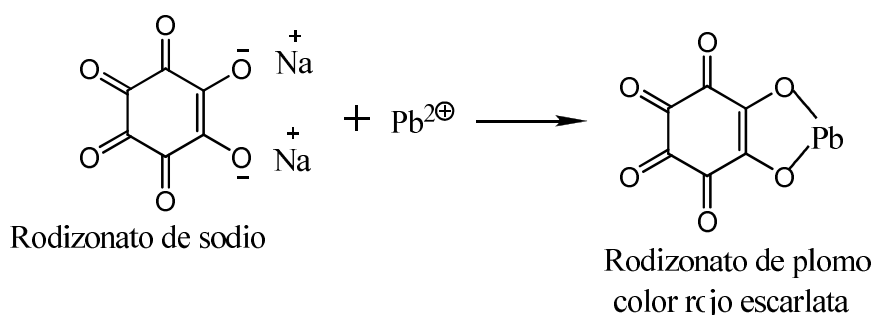
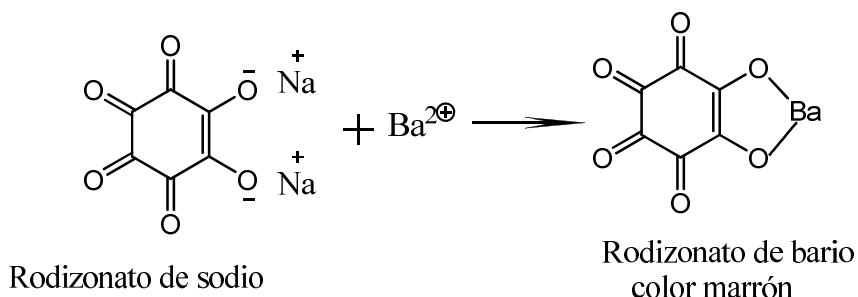
La prueba del rodizonato de sodio se basa en la identificación de bario en el fulminante  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  y plomo en el proyectil, que pudiera haber maculado en las manos de quién disparó un arma de fuego, elementos que son expulsados en el preciso momento de presionar el gatillo.<sup>24</sup> La prueba se realiza humedeciendo una tela de 2cm x 2cm con HCl al 1% y limpiando con diferentes telas, tanto en la región dorsal como palmar de cada mano, se colocan los pedazos de tela en un portaobjetos, se agrega dos gotas de solución buffer (pH = 2.79), adicionar dos gotas de rodizonato de sodio al 0.2% en cada una de las partes tratadas en cada fragmento; finalmente observar macro y microscópicamente.

La interpretación de la prueba del rodizonato es:

- Positiva para bario rosa marrón.
- Positiva para plomo rojo escarlata.
- Negativa no aparece ningún color.

La reacción es la siguiente:

#### Reacción del rodizonato de sodio con bario y plomo<sup>25</sup>



## 8.4. PRUEBAS CUANTITATIVAS PARA DISPARO DE ARMA DE FUEGO

### 8.4.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS)

La espectroscopia de absorción atómica (**AAS**) implica el estudio y medición de energía radiante por átomos libres producidos en un atomizador a partir de una muestra (llama u horno de grafito calentado eléctricamente), pueden absorber radiación de su longitud de onda específica de resonancia generada por una fuente externa (por ejemplo un cátodo hueco o una lámpara de descarga sin electrodos. Si la luz de esta longitud de onda específica pasa a través del atomizador que contiene el vapor atómico del elemento, parte de la luz será absorbida, el grado de absorción será proporcional a la densidad de átomos en el paso de la luz. Los datos obtenidos por el estudio de ésta absorción proveen de información analítica.<sup>26</sup>

En el caso de investigaciones forenses relacionadas con armas de fuego, los metales a identificar son antimonio, bario y plomo, dado que ésta combinación es catalogado como **GSR**. Recordemos que **AAS** es un método relativo y no un método absoluto. Esto indica que los resultados cuantitativos son obtenidos por comparación de soluciones de referencia de estándares certificados, especies químicas donde la concentración de uno ó más elementos es certificada por un procedimiento técnicamente válido mediante una institución oficial certificadora. Es importante que el contenido del elemento y la matriz del material de referencia sean similares a aquellos de la muestra. Los estándares certificados son proporcionados por la Oficina Comunitaria de Referencia (BCR, Bruselas, Bélgica), la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA, Viena, Austria), el Instituto Nacional de Estudios Ambientales (NIES, Tsukuba Ibaraki, Japón) y por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, Gaithersburg, USA).

Debido a que las muestras son directamente comparadas con un conjunto de estándares contra la concentración. La solución "cero" tiene una absorbancia de cero. El método gráfico de calibración es un método de interpolación, el cual mide las lecturas de todas las muestras, éstas pueden dar lecturas altas o bajas de las soluciones estándar.<sup>27</sup>

Los estándares son generalmente preparados para cada elemento estudiado, son preparados por dilución serial; por conveniencia, se parte de una concentración de 1,000mg/L (solución stock), utilizando sus metales puros o de sus sales simples, en este caso, las sales propias para preparar curvas de calibración para GSR son: para bario  $\text{BaCl}_2$  en  $\text{HNO}_3$ , al 1%, para plomo  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $\text{HNO}_3$  al 1%<sup>28</sup>

### Instrumentación básica para AAS

Los componentes básicos de un fotómetro de absorción son enlistados y su función es la siguiente:

- I. Fuente de radiación (lámpara de cátodo hueco o lámpara de descarga sin electrodos), emite el espectro de emisión del átomo del que está fabricado el cátodo.
- II. El haz de emisión de la fuente de radiación es modulado.
- III. La señal modulada pasa a través de la flama que contiene la muestra atomizada donde los átomos del analito absorben la radiación de una línea de resonancia que procede de la fuente de radiación.
- IV. La línea espectral (usualmente la línea de resonancia) es seleccionada por el monocromador.
- V. La línea aislada del analito llega al detector (fotomultiplicador), donde un signo de luz es convertido en un signo eléctrico.
- VI. La señal modulada es ampliada por un amplificador selectivo.
- VII. La línea aislada del analito llega al detector (un fotomultiplicador), donde una señal de luz es convertida en una señal eléctrica.
- VIII. La señal es amplificada por un amplificador selectivo
- IX. La señal es finalmente registrada por un mecanismo de lectura (un contador, una carta registradora, a través de un procesamiento de datos, mostrados en una unidad digital ó impreso).

La principal función del atomizador es para producir átomos en estados basales para ser<sup>28</sup> determinados de los iones o de las moléculas en la muestra. Este proceso es el más difícil y crítico en el proceso de **AAS**. El principal requerimiento para quemadores comerciales es el mantenimiento de un gran factor de seguridad y habilidad para pasar la solución altamente disuelta sin obstrucción, usualmente soluciones ácidas son preparadas para el



análisis de **AAS**, mediante cual los quemadores son hechos de acero inoxidable o titanio para evitar la corrosión. La apertura en quemadores de aire-acetileno y aire-propano es de 10cm, quemador de óxido de nitroso es 5cm.<sup>29</sup>

Una aplicación en el campo de las ciencias forenses la encontramos descrito en el artículo de Jaiswal,<sup>30</sup> para la determinación de plomo (Pb), en muestras forenses, especialmente en **GSR**, la cual puede contener en la mano que disparó de 13 a 326mg de Pb comparada con una mano que no disparó puede contener de 4-95mg de Pb.

Las condiciones de la corrida analítica dadas por el autor de este artículo son las siguientes:

Las muestras fueron tomadas de las manos con fragmentos de tela humedecida con HNO<sub>3</sub> al 5%.

Preparación de solución estándar a concentraciones de 2, 5, 7 y 10ppm

Las condiciones instrumentales son:

Instrumento: espectrofotómetro de absorción atómica, marca EICL.

Parámetro instrumental:

Corriente de la lámpara: 50mA

Tipo de flama: aire-acetileno

Estequiometría de la flama: oxidante

La curva de calibración fue obtenida trazando una gráfica entre la concentración y la absorbancia a valores de 217.0nm. Dando una cuantificación de 0.05ppm.

El resultado de la técnica de AAS se da a continuación:

- El resultado obtenido para las diferentes muestras resultaron ser adecuados<sup>30</sup>
- La fuerza de este método consiste a tender en la selectividad de un ion metálico en particular, (en este caso el plomo) y por consiguiente no interfiere con otros elementos metálicos presentes en la muestra.

## 8.4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA POR HORNO DE GRAFITO (GFAAS)

El uso del horno de grafito para generar átomos libres en **AAS**, fue primero introducido por L'vov (1959), en 1968 aparece el horno de Massmann, en 1998 Philips Analytical introdujo el modelo PU9385 automuestreador de atomización de grafito para espectroscopia de absorción por horno de grafito, (**GFAAS**), amplió el poder de detección de los elementos metálicos en el rango de los  $\mu\text{g}$ , la solución de la muestra típicamente de 5-100 $\mu\text{L}$ , es inyectada dentro de un tubo de grafito de 3-5 cm de longitud, el cual es luego calentado eléctricamente en etapas para producir vapor atómico del analito. Por lo general el programa de calentamiento, comprende una etapa de secado para evaporar el solvente (70-120°C); una etapa de "quemado" (o calcinación) para remover la materia orgánica o los componentes volátiles de la matriz (350-1250°C); una etapa de atomización (2000-3000°C) y, un ciclo de limpieza a temperatura máxima a fin de quemar el analito remanente.

Las interferencias causadas por la solución de la muestra se dividen en interferencias físicas, éstas son: viscosidad y tensión superficial pueden afectar la reproducibilidad de la micropipeta del automuestreador; y químicas como la formación de compuestos volátiles y sólidos.<sup>31</sup>

Es importante corregir la absorción de fondo para concentraciones parásitas y para neutralizar fluctuaciones de intensidad de la lámpara,<sup>32</sup> en la actualidad el método que se usa es corrección de efecto Zeeman, teniendo la ventaja de que una sola fuente de luz es usada, la técnica no solo es limitada a las fuentes de radiación operantes en la región UV.<sup>33</sup>

En el texto de Moreno<sup>34</sup> están descritas las condiciones de la corrida analítica para la identificación de antimonio, bario y plomo mediante la técnica instrumental de **GFAAS**, la cual es:

- Limpiar la mano maculada con un hisopo humedecido con  $\text{HNO}_3$  al 1%

- Colocar los hisopos en un tubo de ensaye, extraer los elementos metálicos contenidos en los hisopos adicionando 2mL de HNO<sub>3</sub> 1M.
- Agitar durante 10-20 minutos y filtrar
- Tomar una alícuota de 10µL e inyectarlos dentro del tubo de grafito.
- Las condiciones a la que se programa el equipo:
  - ✓ Flujo de argón: 40mL/plg
  - ✓ Tiempo de secado: 25 seg.
  - ✓ Tiempo de quemado: 35 seg.
  - ✓ Tiempo de atomizado: 10 seg.
  - ✓ Temperatura de atomizado: 2,500°C
- Primero se inyectan las soluciones estándar de bario, antimonio y plomo.
  - ✓ Tomar lecturas para:
  - ✓ Antimonio: 217.9nm
  - ✓ Plomo: 283.3nm
  - ✓ Bario: 553.6nm

Resultados de la técnica de **GFAAS** se da a continuación:

La prueba se considera positiva cuando los elementos estudiados se encuentren entre los siguientes límites.<sup>34</sup>

Elemento	Límite mínimo	Límite máximo
Antimonio	0.3ppm	3.35ppm
Bario	0.2ppm	3.86ppm
Plomo	0.7ppm	4.34ppm

- Una prueba negativa será aquella en la que el antimonio, bario y plomo no alcancen el límite mínimo indicado la tabla anterior.
- Cuando la concentración de las partículas metálicas analizadas sobrepasa el límite máximo antes señalado. Será indicativo de que existe contaminación por causas ajenas a un disparo de arma de fuego, denominándose “prueba falsa negativa.”
- Una “prueba falsa negativa” se obtendrá cuando las muestras de las manos del presunto responsable sean tomados ocho horas después de haber sucedido los hechos.

### **8.4.3. ESPECTROMETRIA DE EMISIÓN ATÓMICA ACOPLADA A INDUCCIÓN DE PLASMA (ICP-AES)**

La espectroscopia de emisión atómica acoplada a inducción de plasma (**ICP-AES**) es una herramienta más en análisis elemental de metales, a diferencia de **AAS** de flama y **GFAAS**, permite el análisis simultáneo de varios elementos. Se basa en la medición de la radiación de la línea espectral emitida por átomos excitados en un plasma de Argón generado por calentamiento inductivo con un campo electromagnético de alta frecuencia. En esta técnica la muestra es introducida en una fuente de plasma en donde es evaporada y dissociada en átomos libres e iones a estados superiores. Ellos se relajan a un estado excitado inferior o estado basal y en el proceso emiten radiación a una longitud de onda característica.<sup>35</sup>

La principal fuente de plasma analítico son descargas de gas eléctricas a presión atmosférica, usualmente argón. La mayoría de plasmas tienen temperaturas significativamente superiores a 5,000-8,000K. Esto lleva a una vaporización casi completa del analito y a una alta eficiencia de atomización. La solución de la muestra es introducida vía nebulizador dentro de la antorcha utilizando un flujo transportador de Argón de 1 L/min. Para el gas que enfría se requiere de un flujo de gas mucho mayor, por lo general, 10 L/min.<sup>35</sup>

La instrumentación para la emisión atómica de plasma consiste principalmente de dos unidades principales:

- I. Generador de señal. Consiste en: Fuente de plasma, introducción del sistema de muestra (automuestreador, bomba, nebulizador y tubo para la introducción de la muestra).
- II. Procesador de la señal abarca la óptica, electrónica y la unidad de adquisición de datos.



Pueden distinguirse dos tipos de instrumentos de **ICP-AES**: los espectros de lectura directa que poseen varias ranuras de detección prealineadas que permiten la detección simultánea de todos los elementos de interés. Son equipados con un monocromador.

Los espectrómetros secuenciales más flexibles utilizan un solo canal. Los diferentes elementos son detectados secuencialmente al rotar por el monocromador, lo que obviamente ocupa mucho más tiempo que el enfoque simultáneo.<sup>35</sup>

Cada espectrómetro para mediciones secuenciales, ó multielementos simultáneos **ICP-AES** son equipados con un monocromador, consiste de una rendija de entrada, un colimador para producir un haz paralelo de radiación, el elemento dispersante cercano a la banda de radiación y una o más rendijas de salida para aislar la banda o bandas espectrales deseadas. Los espectrómetros usados son adaptados uno u otro para mediciones secuenciales o mediciones multielementos, comúnmente usan rejillas, espectrómetros en plasma incluye: espectrómetros con montaje Paschen-Runge, ii. Espectrómetro Echelle, iii. Espectrómetro con montaje Czerny-Turner, iv. Espectrómetro con montaje Ebert and Czerny-Turner.

Efectos de interferencia en espectroscopia de emisión atómica de plasma comprende: i. interferencias de nebulización, ii. Interferencias químicas, iii. Interferencias de ionización, iv. Interferencias espectrales, el cual es el impedimento más significativo para el uso efectivo de cualquier equipamiento AES. En algunos casos, la interferencia causada por la línea del espectro de fondo, la cual directamente coincide con el analito deseado puede ser evitada por corrección de fondo.

Un fondo moderadamente estructurado con nivel bajo, máximo y mínimo, es común en **AES** plasma. En este caso una longitud de onda dual puede ser usada, las mediciones son hechas a dos longitudes de onda, donde la señal de fondo es idéntica, pero donde la señal del analito es diferente. Entonces la diferencia en la señal a esas dos longitudes de onda es la medida del analito solo.

Manning y Grow<sup>36</sup> en su artículo de **ICP-AES** dan Los pasos generales para una corrida analítica, el cual es el siguiente:

- Preparación de la muestra: algunas muestras requieren preparación especial, incluyendo los pasos con ácido, calentamiento y digestión con microondas.

- Nebulización: el líquido es convertido en aerosol.
- Desolvación y volatización: el agua es jalada y manteniendo las porciones líquidas y sólidas son convertidas en gases.
- Atomización: en la fase gaseosa el enlace es roto y sólo los átomos están presentes. La temperatura del plasma y el ambiente químico inerte es importante en esta fase.
- Excitación/emisión: los átomos ganan energía por colisión con el plasma y el rompimiento de los enlaces del analito emitiendo luz a una longitud de onda característica.
- Separación/detección: una rajilla dispersa la luz que es cuantitativamente medida.

En el artículo publicado por Koons y Grant <sup>37</sup> se encuentra una aplicación con los procedimientos de validación en prácticas de laboratorio utilizando Materiales de Referencia estándar (**SRM** del inglés Standard Reference Material ) y el protocolo del Buro Federal de Investigaciones (**FBI** del inglés Federal Bureau Investigation) para la cuantificación de siete elementos: antimonio, arsénico, bismuto, cadmio, cobre, plata, y estaño. Los estándares de referencia fueron certificados por el Instituto Nacional de Estándares y tecnología (**NIST** del inglés National Institute of Standard and technology). En la **tabla 1** se tienen los límites de detección de los siete metales antes descritos, en la **tabla 2** se describen las condiciones instrumentales utilizados por Koons y Grant como son la configuración del instrumento, parámetros de operación y flujo de argón.

Tabla 1 Límites de detección			
Elemento	Longitud de onda (nm)	Concentración de estándar (µg/mL)	Límites de detección(µg/mL)
Ag	328.07	0.44	0.0015
As	188.98	5.6	0.03
Bi	223.06	10	0.015
Cd	214.44	0.1	0.0007
Cu	324.75	6.5	0.005
Sb	206.84, 203.98	79	0.025, 0.5
Sn	189.93	9	0.015

<b>Tabla 2 Condiciones de operación ICP-AES</b>	
Configuración del instrumento	
Modelo	Perkin-Elmer Optima 3300DV
Sistema eléctrico	Policromador Echelle, purgado con N <sub>2</sub>
Detector	Arreglo segmentado de CCD
Poder de abastecimiento de RF	40Mhz
Cola de inducción	4 vueltas con enfriamiento interno
Antorcha	Cuarzo con tubo de inyección de aluminio
Nebulizador	Cono de gema, flujo lento
Cámara de aspersión	Cuarzo ciclónico
Parámetros de operación	
Poder de plasma	1,400 W
Orientación de plasma	Axial
Flujo de argón	
Plasma	15L/min
Auxiliar	0.5L/min
Nebulizador	0.6L/min
Velocidad de toma de muestra	1.5mL/min
Velocidad de llenado de la muestra	3.0mL/min
Tiempo que toma la lectura	40s

En otro artículo publicado por Koons <sup>38</sup> hace referencia al control de calidad en la fabricación de balas en la cual el antimonio sólo es tomado en cuenta debido a que los fabricantes especifican el porcentaje de este metal que va de 0 a 1.5% de la aleación para endurecer el plomo de la misma, teniendo en cuenta otras impurezas como arsénico y estaño que le confieren características de dureza a las balas.

La utilidad forense de la comparación composicional de las balas de plomo, deja el hecho que falta un estricto control por los fabricantes resultando en un gran número de combinaciones distinguibles de esas concentraciones de los elementos antes mencionados.

A niveles nominales, cuando las mediciones son hechas usando un método analítico, tal como ICP-AES. Varios elementos pueden ser distinguidos en un rango de composición total.

Los resultados de la técnica de **ICP-AES** dados por los autores de los artículos indican lo siguiente:

El protocolo que da el **FBI** para la cuantificación 3 a 7 elementos tienen un orden decreciente para poder discriminarlos los cuales son: Sb, Cu > Ag > As, Bi > Sn > Cd.



Las condiciones óptimas para antimonio es 0.6 mg/mL (208.8333nm), bario es 0.0001mg/mL (455.403nm) y plomo 0.02mg/mL (220.353nm).<sup>38</sup>

La cuantificación de antimonio es considerada debido a que su concentración viene especificada por los fabricantes de balas.

Antimonio, arsénico y estaño muchas veces es adicionado en combinación para incrementar la dureza del plomo o la esfericidad de los perdigones.

#### 8.4.4. CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC) Y ELECTROFORESIS CAPILAR (CE)

En **HPLC**, las separaciones son activadas por introducción de una muestra disuelta en un disolvente y una columna empacada con un material absorbente. La muestra es lavada a través de la columna por un flujo rápido continuo en la columna con una fase móvil bajo presión. Los componentes individuales de la muestra son separados de cada una de ellos y son llevados a través de la columna en base a sus diferencias en sus interacciones con la fase móvil y el material de empaque de la columna o fase estacionaria, como los componentes individuales son lavados en la columna, ello pasa a través por un “artificio” de detección y entonces en algunos casos en una colección de mecanismos.

El último acierto con una muestra dada es activar una completa separación de todos los componentes antes de pasar al detector, este acierto es acompañado por la selección de la apropiada fase estacionaria y velocidad de flujo.<sup>39</sup>

##### **Instrumentación y métodos.**

Un sistema básico de HPLC consiste en las siguientes partes esenciales: Fase móvil (depósitos), una bomba, un inyector de muestra, una columna de separación, un detector y una colección de datos u otro mecanismo.

1. Depósitos de la fase móvil. La fase móvil es el disolvente o la mezcla de disolventes que es usada para llevar la muestra a través del sistema de **HPLC**, corrida en punto isocrítico (composición constante), o gradiente de concentración (composición cambiante).

2. La cámara de mezclado es actualmente parte de la bomba y puede ser localizada, antes de la jeringa o pistones, o después de los pistones recíprocos. El mezclado ocurre bajo presión y requiere una bomba individual.<sup>39</sup>

3. Bombas. La bomba es el corazón del **HPLC** en términos de la entrega de la fase móvil, dado que la fase móvil es forzada a través de una columna analítica que es típicamente empacada con partículas de diámetro muy pequeñas (10µm o menos). La bomba típica

de **HPLC** para trabajo analítico es capaz de liberar el flujo de la fase móvil de 1µL/min-10µL/min.

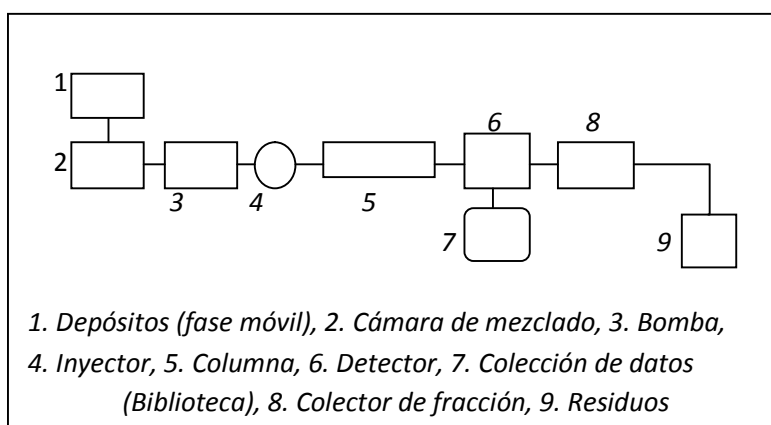
4. Introducción de muestra. Los sistemas de **HPLC** son diseñados, así que las muestras pueden ser introducidas ambas manualmente usando una jeringa o automáticamente usando un sistema de jeringa de muestreo. Cantidades de 1µL o menor a varios µL de muestra. Los componentes de interés están disueltos en un solvente apropiado en orden para estar listos para la inyección.<sup>39</sup>

5. Columnas analíticas. Una vez que la muestra ha sido inyectada, ésta pasa a la columna analítica, en donde la muestra es separada en componentes individuales. La columna es típicamente un tubo de acero empacado con material que actúa como fase estacionaria en el proceso de separación. La fase estacionaria usualmente consiste en un material sólido que da una superficie para la interacción con el analito.

6. Detectores. La selección de un método de detección en **HPLC**, como la selección de una columna es dependiente de la aplicación específica y la naturaleza de los analitos al ser examinados. Por UV, derivatización, detector de fluorescencia, índice refractivo.<sup>39</sup>

8. En **HPLC**, los analitos no son consumados. El detector de una fracción puede ser colocado para seleccionar porciones de efluentes, de esta manera separar los analitos para su análisis por otros métodos como **MS** (Espectroscopia de masas ó **NMR** Resonancia magnética nuclear), También tiene su aplicación forense en el análisis de disparos de arma de fuego.

### Esquema de un equipo de HPLC



Cuando se trata de análisis de compuestos encontrados en explosivos, pólvoras y sus productos de degradación existe la posibilidad de una conexión entre estos materiales con actividades terroristas o crímenes contra personas. Muchos de los materiales son termosensibles, su análisis es más apropiado utilizando métodos que no impliquen altas temperaturas. Esto da lugar a la utilización instrumental por **HPLC** para la separación e identificación compuestos orgánicos de explosivos y compuestos orgánicos de los cartuchos. Se han desarrollado métodos para examinar varios compuestos, incluyendo compuestos nitroaromáticos, TNT –trinitrotolueno-, compuestos nitroalifáticos como nitroglicerina, etilenglicoldinitrato, materiales poliméricos, tales como nitrocelulosa. En la siguiente tabla se muestra un ejemplo.<sup>39</sup>

<b>Propelentes por HPLC</b>	
Modo	Fase reversa utilizando gradiente de elución
Columna	Merck Lichrosphere 100 C18, partícula 5µm, columna 25cmx 4.6mm
Fase móvil	35% de H <sub>2</sub> O/MeOH, gradiente lineal a 70% MeOH en 35 min, entonces 100% de MeOH en 10 min.
Velocidad de flujo	1.0mL/min
Volumen de inyección	20µL
Detector	Arreglo de diodos UV (monitoreado a 254nm)
Orden de análisis de retención	2,6-diamino-4-nitrotolueno < 2,4-diamino-6-nitrotolueno < 4-amino-2-nitrotolueno < 1,4-dinitrobenceno < 1,3-dinitrobenceno < TNT < nitrobenceno < 4-amino-2,6-dinitrotolueno < 2-amino-4,6-dinitrotolueno < 3,4-dinitrotolueno < 2,3-dinitrotolueno < 2,6-dinitrotolueno < 2,3-dinitrotolueno < 2,4-dinitrotolueno < 2-nitrotolueno < 4-nitrotolueno < 3-nitrotolueno

## **ELECTROFORESIS**

La electroforesis capilar (**CE**), es un método de separación en química analítica. Un sistema básico de **CE** consiste en lo siguiente:

1. Los depósitos de buffer, similar al **HPLC** utiliza líquidos como fase móvil (buffer) usualmente un electrolito acuoso, es necesario para dar un circuito eléctrico completo. La temperatura puede ser controlada.<sup>40</sup>
2. Abastecimiento de energía y cabina de seguridad. El abastecimiento del alto voltaje es “el ingenio” que corre el sistema. El abastecimiento de poder que usa **CE** opera de 0 a 30,000V, los analistas no pueden tener contacto con el alto voltaje.

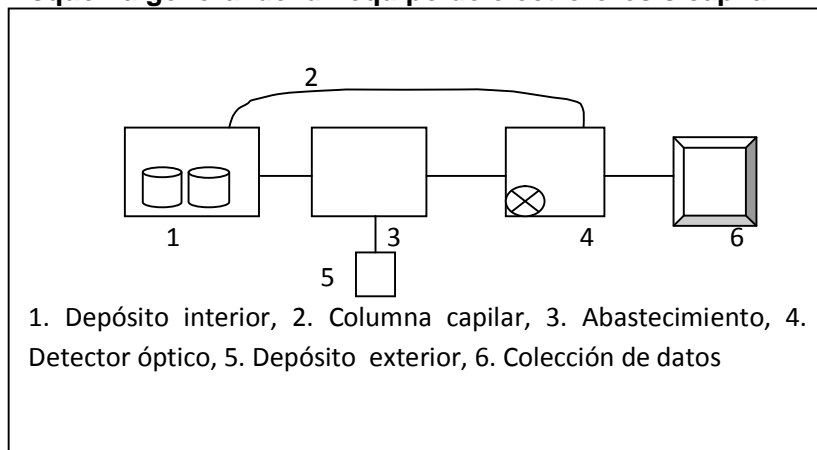
3. Introducción de la muestra. El método es simple son sistemas nanoautomatizados, donde es inyectado por gravedad, ésta causa que la muestra fluya a la columna analítica.

4. Columnas analíticas. La columna analítica es el corazón del sistema de **CE** en términos de separación del analito, columna capilar de sílica fusionada ha sido cubierta con poliamida. La ionización en el interior de la superficie es controlada por el pH. Disipación de energía termal es importante, por ello los diámetros son pequeños 25-100µm de diámetro interno. La columna no excede el metro de largo.<sup>40</sup>

5. Métodos de detección. Los métodos más comúnmente viables comercialmente son: electroquímicos, ópticos (UV/Vis), fluorescencia, para obtener el análisis de rutina en picogramos, en un capilar de 100µm o más pequeño, el tamaño del capilar tiene efecto en los límites de detección.

6. Colección de datos y la presentación es muy importante, particularmente dado el volumen de información generado por varios sistemas de detección.<sup>40</sup>

**Esquema general de un equipo de electroforesis capilar**



Las aplicaciones analíticas de la técnica de **CE** son variados por ejemplo se utiliza en análisis de **DNA** y **RNA** forenses, identificación de drogas, en el caso de análisis de explosivos y residuos de armas de fuego. El principal propósito es la identificación de personas en el uso de un arma de fuego o en la utilización de explosivos para un acto terrorista. Los siguientes ejemplos que se dan a continuación nos indican que es una

alternativa más para identificar los residuos de disparo de armas de fuego, tanto orgánicos como inorgánicos. Por ejemplo: Morales y Vázquez <sup>41</sup>. Trabajaron con muestras forenses Reportando la determinación simultánea de 10 y 11 componentes orgánicos por utilización de **CE**. El método fue basado en formación de complejos aniónicos con EDTA, (ácido etilendiaminotetraacético) seguida por su separación en 40mM de buffer con borato a pH 9.2 adicionado con 25mM de SDS (dodecilsulfato de sodio) para separar los compuestos orgánicos formando micelas y 0.5mM de CDTA (ácido diaminociclohexanotetraacético monohidratado). La detección por UV, bajo un potencial de 30kV. La separación de Sb, resorcinol, 2,4-dinitrotolueno (2,4-DNT), 2,6-DNT, Fe, 2,3-DNT, dimetilftalato, Ba, Ca, Mg, Al, Ni, Zn, Pb, Cu, dietilftalato, difenilamina, metilcentralita, etilcentralita y dibutilftalato fue activado en 35 min, el método fue probado en muestras reales recolectadas de armas y de manos después de disparar.

En el artículo presentado por Bodegal y Mc Cord, <sup>42</sup> los sustitutos de pólvora negra son propelentes alternativos, que tienen varias ventajas sobre la tradicional pólvora negra, debido a que no es clasificada como explosivo, generalmente contienen oxidantes inorgánicos y combustibles orgánicos. Durante la corrida en la zona de electroforesis capilar (**CZE**), o en un sistema de cromatografía de ion (**IC**), al final, los métodos fueron desarrollados para los análisis de ácido ascórbico, perclorato, clorato y cloro, las condiciones para **CZE** para su separación fue llevada en capilares de sílica fusionada con 75µm de diámetro interno por 40cm de longitud total, las muestras fueron inyectadas en el modo hidrodinámico por 7segundos. El voltaje aplicado fue mantenido constante a -12kV. La concentración del buffer fue 5mM de ácido benzoico a un pH óptimo de 7; el ácido benzoico sirve como electrólito de fondo. La detección de la longitud de onda fue optimizada para ser 225nm y 240nm. El tiempo total de corrida fue aproximadamente de quince minutos.

El método analítico para el sistema de **IC** utilizó una elución isocrática con una detección fotométrica indirecta y la detección de conductividad en series. Una resina de intercambio de anión débil fue usada para separar los componentes un buffer de ácido isoftálico sirvió como eluente de absorción indirecta de UV, la detección ocurrió a 280nm.

Esta experiencia, también es aplicable a pólvoras que contienen carbón en lugar de azúcar de frutas. El siguiente cuadro se presenta otra aplicación.

Análisis MECE (electroforesis capilar de electrocinética micelar) para explosivos orgánicos y residuo de disparo de armas de fuego	
Capilar	Sílica desnuda 75µm de diámetro interior, longitud 80.5cm, (longitud de detector 72cm), ruta extendida a la longitud de la célula óptica.
Buffer	25mM/L dodecilsulfato de amonio, 10mM/L tetraborato de sodio decahidratado (ajustado a pH 8.5 con ácido bórico)
Temperatura de la columna	Termoestable a 35°C
Inyección	Presión de la inyección a 30mbar por 1.5seg
Corrida del voltaje	+30,000
Detección	Arreglo de diodos monitoreada a 200nm

Los resultados presentados para las técnicas de **HPLC y CE**. Conforme los datos presentados y las condiciones de la corrida analítica se pueden cuantificar cantidades del orden de los picogramos en **GSR**, los componentes termosensibles, así como sus productos de degradación de la pólvora no son degradados por éstas técnicas, lo cual evita perder una posible evidencia.

Aunque todos los análisis de disparo de arma son tradicionalmente basados en la determinación de metales pesados (usualmente plomo, bario y antimonio), la tendencia moderna en producción de municiones “libres de metal” ha dado motivo para el desarrollo de métodos instrumentales para la identificación de residuos orgánicos de disparo de arma y residuos de explosivos.

El mayor mejoramiento de CE es representado por su robustez y es comercialmente disponible acoplada a espectrómetros de masa, cual cumple el más estricto requerimiento forense en términos de exactitud analítica, los ejemplos presentados demuestran que es una herramienta más en química forense.

## 9. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Las técnicas instrumentales de espectroscopia no son absolutas, éstas tienen que compararse con soluciones de referencia de estándares certificados por una institución oficial que acredite dichos estándares.

De acuerdo a la información recopilada, las técnicas de espectroscopia de absorción atómica (**AAS**), espectroscopia de emisión atómica acoplada a inducción de plasma (**ICP-AES**), resultan ser confiables y competitivas entre sí. El siguiente cuadro nos indica algunas características de las técnicas de **AAS**, **GFAAS** e **ICP-AES**.

Características de las técnicas instrumentales de **AAS**, **GFAAS** e **ICP-AES**.

	<b>AAS</b>	<b>GFAAS</b>	<b>ICP-AES</b>
Temperatura en Kelvin	1,500 – 2,500	2,000	4,000 – 8,000
Límite de detección	1 – 1,000µg/L	0.01 - 1µg/L	0.1 - 100µg/L
Tipo de análisis	Individual	Individual	Multielementos
Método de calentamiento	Combustión	Voltaje a través de una celda de grafito	Inducción
Rango dinámico lineal	3-4	2 – 3	4 - 6
Rango en longitud de onda	190 - 900	190 - 900	190 – 900
Gas	Aire/acetileno	Argón	Argón
Aplicación común	ppm de un metal	Un solo elemento	Gran número de elementos en solución
Tamaño de muestra	2mL	50µL	2mL
Interferencia instrumental del sistema	Molecular	Dispersión molecular	Emisión continua de argón
Frecuencia			27.12 – 40 MHz
Poder			1 – 2 Kw

Como se demuestra en la tabla, mejores límites de detección se alcanzan con **GFAAS**, **AAS** e **ICP-AES** tiene límites similares para la mayoría de los elementos con la excepción de los elementos refractarios, tales como aluminio, boro ó zirconio, los cuales se puede analizar con una mejor sensibilidad en **ICP-AES**.<sup>43</sup>

**AES**-plasma es seguro porque solo gases inertes son usados, se pueden realizar análisis multielementos con una sola muestra, por otra parte, las interferencias espectrales



(coincidencia directa de líneas, solapamiento de las líneas y radiación continua) son comunes en ésta técnica instrumental.

La exactitud depende de la calidad de los estándares, rango de concentración, interferencias, grado de contaminación.

El rango de trabajo analítico se define como el rango de concentración sobre el cual puede obtenerse resultados cuantitativos sin recalibrar el sistema. Un amplio rango de funcionamiento ahorra el tiempo de análisis que se emplea para calibrar y puede reducir errores de manipulación de las muestras. **ICP-AES** tiene rangos de funcionamiento de tres órdenes de magnitud mayores que **GFAAS** y **AAS**.<sup>43</sup>

Aparte de haber una gran variedad de técnicas en espectroscopia atómica, las técnicas instrumentales de separación **HPLC** y **CE**, también tienen una parte importante en la identificación en residuo de disparo de armas, (**GSR**) ya que permite detectar, los componentes orgánicos y dar mayor consistencia en los resultados, además tiene un punto extra, como son técnicas no destructivas pueden ser acopladas para su examinación en otros métodos instrumentales, por ejemplo **NMR** o **MS**.

La técnica de Cromatografía de líquidos de alta resolución (**HPLC**), su acierto es activar una separación completa de todos los componentes, antes de pasar al detector.

Su aplicación forense en el análisis de compuestos encontrados en explosivos, pólvoras, sus productos de descomposición y productos de detonación; esos análisis son de particular importancia en ciencia forense a causa de que es la conexión de esos materiales en actividades terroristas y crímenes contra personas. Muchos de materiales son sensibles termalmente, y son analizados utilizando métodos que no involucren altas temperaturas. Esto da fin a una investigación muy significativa para desarrollar métodos de **HPLC** y **CE** para la separación e identificación de esos materiales.<sup>43</sup>

La **CE** ha sido aplicada, en adición a otras técnicas (**HPLC-UV**, **GC-MS**), para el monitoreo de explosivos y sus productos de degradación en el suelo, agua subterránea y plantas, en orden para estudiar la contaminación en ambientes potencialmente contaminados por esos compuestos.

## 10. CONCLUSIONES

Debido a que la detección y cuantificación de **GSR** es un campo muy vasto; de las técnicas existentes, los métodos instrumentales de espectroscopia atómica ocupan un lugar importante en cuanto a que estos detectan desde microgramos hasta nanogramos de los componentes metálicos de las balas y cartuchos en una escena en donde se utilizó un arma de fuego, cuando no es posible encontrar el arma implicada; en una persona utilizó recientemente un arma de fuego ó cuando pasa cierto tiempo y no es posible cuantificar el **GSR** de sus manos, hay otros procedimientos para encontrar rastros de **GSR**, ya sea en ropa, cabello, cara, superficies de impacto, vehículos, etc, de acuerdo al protocolo establecido en el laboratorio forense, y según sea el caso.

En cuanto a la competitividad de las técnicas, las características comunes usadas para espectroscopia atómica, son consideradas en una de las tres categorías: 1. Flamas, 2.Hornos (electrotérmicas) y, 3. Plasmas. Cada técnica tiene sus ventajas y desventajas en realización, versatilidad y precio sería notado que los demás parámetros varían con el modelo, año, operador, condiciones de operación, matriz, etc. Los valores dados para los demás parámetros serían considerados como típicos.

Las técnicas de separación tales como **CE** y **HPLC** pueden ser acopladas a otros equipos instrumentales para el monitoreo de explosivos y sus productos de degradación. Debido a la tendencia moderna de producción de municiones “libres de metal” han puesto el motivo para el desarrollo de métodos analíticos para la identificación de residuos orgánicos de disparo de arma de fuego y residuos de explosivos.

## 11. ANEXOS

### Anexo 1. Lista de acrónimos y abreviaturas

AAS. Espectroscopia de Absorción Atómica  
AC. Corriente Alterna  
Al. Aluminio  
CE. Electroforesis Capilar  
CIA. Análisis Capilar de Iones  
Cl. Cloro  
CZE. Zona de Electroforesis Capilar  
DC. Corriente Directa  
CDTA. Ácido diaminociclohexanotetraacético monohidratado  
DETA. Dietilenetriamina  
DNA. Ácido desoxirribonucleico  
EDL. Lámpara de Descarga sin Electrodo  
EDTA. Etilendiaminotetraacetato  
EGDN. Etilenglicoldinitrato  
FDR. Residuo de Disparo de Arma de Fuego  
GC. Cromatografía de Gas  
GFAAS. Espectroscopia de Absorción Atómica por Horno de Grafito  
GSR. Residuo de Disparo de Arma de Fuego  
HPLC. Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución  
IC. Cromatografía de iones  
ICP-AES. Espectroscopia de Emisión Atómica Acoplada a Inducción de Plasma  
K. Potasio  
 $K_2Cr_2O_7$ . Dicromato de potasio  
 $KNO_2$ . Nitrito de potasio  
 $\mu L$ . Microlitro  
 $\mu L/min$ . Microlitro/ minuto  
MMA. Monometilamina  
NAA. Análisis por Activación de Neutrones  
 $Na_2C_2O_4$ . Oxalato de sodio  
ng. Nanogramo  
 $NaNO_3$ . Nitrato de sodio

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Nitrato de amonio

NMR. Resonancia Magnética Nuclear

PMT. Tubo Fotomultiplicador

PPM. Partículas por millón

RNA. Ácido ribonucleico

$\text{SiS}_2$ . Sulfuro de silicio

S. Azufre

SEM-EDX. Microscopia Electrónica de Barrido Con Dispersión de Energía de rayos x

$\text{SiO}$ . Óxido de silicio

Si. Silicio

Sn. Estaño

TMAOH. Hidróxido de tetramonio

$\text{TiO}_2$ . Dióxido de titanio

UV. Ultravioleta

UV/Vis. Ultravioleta/visible

Vis. Visible

**Anexo 2 A información de absorción de longitud de onda, flamas preferidas y sensibilidades para la absorción atómica de flama<sup>44</sup>**

Temperaturas de flamas típicas		
Combustible	Oxidante	Temperatura °C
Acetileno	Aire	2200
Acetileno	N <sub>2</sub> O	3000
Propano	O <sub>2</sub>	2800
Propano	Aire	1400

Longitudes de ondas primarias y sensibilidad para análisis de absorción atómica		
Elemento	Longitud de onda (nm)	Sensibilidad (ppm)
Ba	553.5	0.4
Pb	217.0	0.2
Sb	217.6	0.5

**Abreviaciones usadas para la composición de la flama**

AA = aire-acetileno

AH = aire-hidrógeno

NA = óxido nitroso-acetileno

OX = flama oxidante (exceso de oxidante, aire, oxígeno, óxido nitroso)

Red = flama reductora (exceso de combustible, acetileno o hidrógeno)

Bario			
Absorción de longitud de onda (nm)	Flama preferida	Sensibilidad 1% ab ppm	Variación analítica ppm
189.0	AH (OX)	1	5-50
193.7	AH (OX)	2	50
197.2	AH (OX)	3	

Antimonio			
Absorción de longitud de onda (nm)	Flama preferida	Sensibilidad 1% ab ppm	Variación analítica ppm
217.6	AA (OX)	0.5	3-40
206.8	AA (OX)	0.7	
231.1	AA (OX)	1.2	

Plomo			
Absorción de longitud de onda (nm)	Flama preferida	Sensibilidad 1% ab ppm	Variación analítica ppm
217.0	AA (OX)	0.2	1-10
283.3	AA (OX)	0.5	2-20
261.4	AA (OX)	5.0	
368.4	AA (OX)	12.0	

## 12. REFERENCIAS

1. Lajunen LHJ. Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission. UK: The Royal Society of Chemistry: 1992. p.146.
2. [http://www. INEGI.org.mx/inegi/cont/esp/prens/2009](http://www.INEGI.org.mx/inegi/cont/esp/prens/2009). 24, agosto, 2010.
3. Beavis U, Wallace J. Firearms. En: White P, editor. Crime scene of forensic science. UK: Royal Society of Chemistry: 1998. p. 187.
4. Moreno QG. Balística forense. 5 ed. México DF: Porrúa; 1989.p. 80, 85.
5. Beavis U, Wallace J. Firearms. En: White P, editor. Crime scene of forensic science. UK: Royal Society of Chemistry: 1998. p. 200, 207.
6. Rousseac F, Rouesseac A. Análisis químico, métodos y técnicas instrumentales moderno, teoría y ejercicios. España: Mc Graw Hill; 2000.p. 277.
7. Robinson JW. Atomic spectroscopy. 2 ed. New york: Marcel Dekker; 1996. p. 277.
8. Northrop D. forensic application of high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis. En: Saferstein R, editor. Forensic science handbook. New Jersey: CRC press: 2002.p. 66, 95.
9. Moreno QG. Balística forense. 5 ed. México DF: Porrúa: 1989.p. 17, 18, 77-78, 80, 87.
10. Bird DK, Agg KM, Barnett NW, Smith TA. Time-resolved fluorescence microscopy of gunshot residue: an application to forensic science. Journal of microscopy , 2007, 226 pt 1, pp18-25.
11. Tagliaro F, Bortolotti F . Recent advances in the applications of CE to forensic sciences (2001-2004), Electrophoresis, 2006, (27), 231-243.
12. Vargas AE. Medicina legal. México DF: Editorial Trillas: 1996. p.167-168.

13. García QG. Balística forense. 5 ed. México DF: Porrúa: 1989.p.18-20.
14. García QG. Balística forense. 5 ed. México DF: Porrúa: 1989.p. 33,34.
15. Perut C, Desgardin N; Propellant powder compositions for tube weapon with increased erosive effect. FR patente 2,839,715, 21.2003 nov  
.
16. Annikov VE, Kondrikov BN,Kozak GD, Smagin NP, Tishchenko AA, Belin VA, Oleinkov VA. Water-containing gunpowder explosive composition. Ruus patente 2,183,209,10. 2002,jun. 10 Appl. 2,00132,4485,26.
17. Vasil' eva TP, Voronin PY,Kozyurin VP, Novozhilova li, Petrukhina LV. Noncorrosive percussion compotition for sporting and hunting gun cartridge. Russ 2,188,184. 2002, ag.27.
18. Svachovcek V, Limburk F. Igniting mixture of ammunition Czech rep, cz 288, 591. 2001, jul.10
19. Hueske EE. Fire arms and tool marks. En: Mazayani A, Noziglia C. Forensic laboratory hanbook. Procedures and practice. New Jersey: Humana press: 2006. P.162.
20. Randich E, Duerfedt E, Mc Lendon w, Tobin W. A metallurgical review of the interpretation of bullet lead compositional analysis. Forensic sci int. 2002; 127: 174-191.
21. Tocaia EL de Souza JE, Rodrigues C, Negrini NO, Viebig S. Identificação de resíduos de disparos de armas de fogo por espectrometria de massas com fonte de plasma indutivo, Revista analytica. 2005;15: p45
22. Schwoeble AJ, Exline DL. Currentent methods in forensic gunshot residue analysis, Boca Raton; Florida: CRC Press LLC: 2000. P. 15, 26
23. Moreno QG. Balística forense. 5 ed. México DF: Porrúa: 1989.p81, 93-97.



24. Moreno QG. Balística forense. 5 ed. México DF: Porrúa: 1989. p.101-103.
25. Fritz F. Pruebas a la gota en análisis orgánico. 7 ed. México DF: manual Modern: 1978. p. 468-469,519.
26. Lajunen LHJ. Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission. UK: The Royal Society of Chemistry: 1992. P. P21.
27. Lajunen LHJ. Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission. UK: The Royal Society of Chemistry: 1992. P. 46, 50.
28. Robinson JW Atomic spectroscopy. 2 ed. New York: Marcel Dekker: 1996. p. 153.
29. Lajunen LHJ. Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission. UK: The Royal Society of Chemistry: 1992. P. 39-41, 44-45, 52, 55, 60, 63.
30. Jaiswal AK, Moon DV, Moharana, Gupta M. Determination of lead in forensic samples by atomic absorption spectrophotometer. Medico-legal update, 2006, 6, (1), P23-25
31. Lajunen LHJ. Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission. UK: The Royal Society of Chemistry: 1992. P101, 102, 103.
32. Robinson JW Atomic spectroscopy. 2 ed. New York: Marcel Dekker:1996. P.129.
33. Lajunen LHJ. Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission. UK: The Royal Society of Chemistry: 1992. P106-108, 111, 113, 115, 116.
34. Moreno QG. Balística forense. 5 ed. México DF: Porrúa: 1989. p 110-113.
35. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. Principios de análisis instrumental, 5<sup>ta</sup>ed. España: Mc Graw Hill: 2001. 245-268.
36. Manning TJ, Grow WR. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. The chemical educator.1997:2(1): p. 5

37. Koons RD, Grant DM. Compositional variation in bullet lead manufacture, *J forensic sci.* 2002; 47 ( 4). P. 950-958.
38. Koons RD. Forensic significance of bullet lead compositions. *J.fornsic.sci.* 2005; 50(2). 341-350.
39. Northrop D. forensic application of high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis. En: Saferstein R. Editor. *Forensic science handbook*: New Jersey: CRC press: 2002. p. 42, 43, 66.
40. Northrop D. forensic application of high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis. En: Saferstein R., Editor. *Forensic science handbook*. New Jersey: CRC press: 2002. P. 69, 95, 96.
41. Tagliaro F, Bortolotti F. Recent advances in the applications of CE to forensic sciences (2001-2004), *Electrophoresis.* 2006; 27.p. 231-243.
42. Bodegal MN, McCord BR, *Forensic analysis of organic and inorganic components of black powder substitutes by ion chromatography (IC) and capillary electrophoresis (CE)*, vol xii. Denver: The American Academy of Forensic Sciences: 2006. p. 61-62.
43. Lajunen LHJ. *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*. UK: The Royal Society of Chemistry: 1992. p. 230-232.
44. Robinson JW *Atomic spectroscopy*. 2 ed. New York: Marcel Dekker: 1996. p. 112, 113, 135, 141.