



**Universidad Nacional Autónoma de México**  
**Facultad de Estudios Superiores Zaragoza**

---

---



**Aplicación de la espectrofotometría de  
absorción atómica en el laboratorio de química forense**

**(Tesina)**

**Alumno: Jesús Isaac Cortés Cervantes**

**No. de Cuenta: 09906398-2**

**Carrera de Química Farmacéutico-Biológica**

**Año de Término de la Carrera: 2006**

**Orientación Farmacia**

**FESZ, Av. Guelatao No. 66 Col. Ejército de Oriente, Iztapalapa, C.P. 09230**

**México D.F.    Noviembre de 2013**



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.

*A mi familia, mis amigos, mis maestros y al che.*

*A mi México, mi Tierra, al creador, mil gracias.*

## CONTENIDO

Tema	pág.
Contenido	2
Índice de figuras	8
Índice de cuadros	11
Abreviaturas	12
I. Resumen	14
II. Introducción	16
III. Planteamiento del problema	18
IV. Justificación del problema	19
V. Objetivos	20
A. Objetivo principal	20
B. Objetivos secundarios	20
VI. Marco Teórico	21
A. Definición de delito	21
B. Criminalística	21
C. El trabajo criminalístico en la investigación de un posible hecho delictivo	21
1. Marco Legal	21
2. Escena de los hechos	22
D. Estudio de los indicios	22
1. Pruebas preliminares o presuntivas	22
2. Pruebas confirmativas	22
E. Estudio criminalístico del indicio	23
1. Indicios	23
2. Clasificación	23
3. Tipos comunes de evidencia física	24
4. Tipos de delitos y sus posibles indicios	25
5. Delitos por arma de fuego	25
F. Métodos de toma de muestra	30
1. Uso de moldes	30
2. Frotamiento	31

## CONTENIDO

Tema	Pág.
3. Levantamiento con cinta adhesiva	32
4. Levantamiento por vacío	32
5. Lavado	33
6. Levantamiento con pegamento	33
7. Recolección nasal	33
8. Recolección de RDAF a partir de cabello	34
G. Análisis del disparo	34
1. Secuencia de un disparo	35
H. Residuos de disparo con arma de fuego (RDAF)	36
1. Residuos anteriores	37
2. Residuos posteriores	38
3. Propiedades fisicoquímicas de Antimonio, Bario y Plomo	40
4. Compuestos orgánicos presentes en los RDAF	42
5. Compuestos inorgánicos presentes en los RDAF	44
6. La formación de partículas inorgánicas de RDAF	46
7. Fuentes ambientales de partículas similares a RDAF y su influencia en la clasificación y análisis de los RDAF	48
8. Efectos del cambio de tipo de munición en la composición de los RDAF	58
9. Distribución y transferencia de RDAF seguidos del disparo de un arma de fuego	59
10. Actividades de los disparadores posteriores a la descarga de armas de fuego y los efectos sobre la pérdida de RDAF	63
11. Estudios de contaminación relacionada al arresto y la transferencia de sospechosos	65
I. Pruebas químicas en hechos que involucran disparo por arma de fuego	67
1. Requisitos analíticos de la ciencia forense	67
2. Pruebas presuntivas	68
a) Pruebas colorimétricas	68
b) Prueba de parafina	70

## CONTENIDO

Tema	Pág.
c) Prueba de Griess	71
d) Prueba de Harrison Gilroy	72
e) Prueba de Walker	75
3. Pruebas de confirmación (análisis instrumental) para residuos inorgánicos	77
a) Análisis por activación de neutrones	77
b) Microscopia Electrónica de Barrido con Espectrometría de Rayos X (MEB-EDX o SEM-EDX)	79
c) Plasma acoplado inductivamente con espectro de masas (ICP-MS)	82
4. Métodos de análisis orgánico	84
a) Cromatografía de gases	84
b) Cromatografía de líquidos de alta resolución	86
c) Cromatografía en capa delgada	88
d) Fluorescencia de Rayos X	88
e) Electroforesis capilar	88
5. Otras técnicas que han sido aplicadas al análisis de RDAF	89
J. Balística	90
1. Partes de la balística forense	91
K. Armas de fuego	92
1. Clasificación de las armas de fuego	92
2. Clasificación por el sistema de encendido	92
3. Pistolas	93
4. Clasificación según el sistema de disparo	95
5. Armas portátiles. Clasificación según longitud del cañón	95
6. Armas de artillería	98
7. Armas de fuego de propulsión	99
P. Cartuchería	99
1. Clasificación	99
2. Componentes	100
a) Vaina, casco o casquillo	101

## CONTENIDO

Tema	Pág.
b) Bala o proyectil	102
c) Pistón, cápsula iniciadora, carga fulminante o iniciador	103
d) Pólvora	106
VII. Metodología	110
A. Fundamento de absorción atómica	112
B. Radiación electromagnética	112
C. Absorción y emisión atómica	114
D. Aplicación forense de la absorción atómica	116
E. Ventajas y desventajas de Absorción Atómica	121
1. Ventajas	121
2. Desventajas	121
F. Antecedentes de la absorción atómica	122
G. Ley de Lambert y Beer	124
1. Limitaciones de la ley de Lambert-Beer	126
H. Espectroscopía de átomos	126
1. Espectroscopía de emisión en flama (EEA)	127
2. Espectroscopía de absorción atómica en flama (EEA)	127
I. Componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica	128
J. Descripción de la técnica de EAA	129
K. Atomización con llama	129
1. Tipos de flamas	130
2. Función y condiciones de las llamas	132
3. Fenómenos que tienen lugar en la llama	133
4. Características del funcionamiento de los atomizadores de llama	134
L. Lámpara de cátodo hueco	135
1. Procesos en la lámpara de cátodo hueco	136
M. Lámparas individuales y de multielementos	137
N. Lámpara de descarga sin electrodos	137

## CONTENIDO

Tema	pág.
1. Comparación entre lámparas de cátodo hueco y lámparas de descarga sin electrodos	138
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
O. Instrumentación en espectroscopía de absorción atómica	139
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
1. Instrumentos de haz sencillo	139
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
2. Instrumentos de doble haz	140
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
3. Nebulizador	140
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
4. Quemador	142
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
5. Monocromadores	143
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
6. Detector	144
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
P. Interferencias	144
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
1. Interferencias espectrales	144
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
a) Traslapamiento de líneas atómicas	144
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
b) Interferencia por dispersión por partículas	145
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
c) Interferencia por traslapamiento de bandas moleculares	145
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
2. Interferencias no espectrales	145
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
a) Interferencia por ionización	145
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
b) Interferencia por propiedades físicas de las soluciones	146
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
c) Interferencias por volatilización del soluto	146
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
Q. EAA sin flama: Atomizadores electrotérmicos	146
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
R. Análisis cuantitativo	147
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
1. Técnica de adición estándar	147
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
2. Factores que determinan un buen análisis	148
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
S. Concentración característica y límite de detección	149
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
1. Concentración característica	149
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
2. Límite de detección	149
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
T. Factores que afectan los resultados de la prueba	151
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
1. Persistencia de los residuos	151
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
2. Disolventes	152
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
3. Contaminación externa	152
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	



## CONTENIDO

Tema	Pág.
4. Otros factores	152
5. Análisis de muestras complejas	153
VIII. Técnicas para la determinación de Plomo por EAA	154
Etapa I. Preparación de soluciones	154
1. Estándares de Plomo	155
2. Modificador de matriz	155
Etapa II. Recolección del indicio	156
1. Técnica A	156
2. Técnica B	157
Etapa III. Análisis de la muestra	158
1. Optimización del horno de grafito	158
2. Colocación de muestras en el equipo	162
3. Programado de inyección de muestra y evaluación del equipo	163
4. Optimización de la señal	166
5. Optimización de la lámpara	167
6. Optimización de la llama – Alineación del quemador	167
7. Calibradores	168
8. Prueba de aire	168
9. Desviación estándar relativa	168
10. Corrección de fondo	169
a) Corrección de Zeeman	169
b) Corrección de Smith-Hieftje	170
c) Lámpara de corrección de deuterio	170
Etapa IV. Interpretación de resultados	171
1. Consideraciones generales	171
2. Ejemplo de una curva de Plomo	171
IX. Discusión	173
X. Conclusiones	179
XI. Referencias	181

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura No. 1.</i> Escena del crimen.....	Pág. 16
<i>Figura No. 2.</i> Armas de fuego.....	Pág. 17
<i>Figura No. 3.</i> Delito.....	Pág. 21
<i>Figura No. 4.</i> Estadísticas de gobierno sobre el número de incidencias con armas de fuego en Inglaterra y Gales 2006/2007 (175) .....	Pág. 27
<i>Figura No. 5.</i> Estadísticas de gobierno de los tipos de armas de fuego utilizadas en Incidentes reportados en Inglaterra y Gales 2006/2007.....	Pág. 27
<i>Figura No. 6.</i> Regiones de las manos sometidas a colecta de RDAF: a) Palma: b) Dorso; c)Región pulgar-índice (Palma) d) Región pulgar- índice (Dorso).....	Pág. 31
<i>Figura No. 7.</i> Conos de deflagración.....	Pág. 35
<i>Figura No. 8.</i> Secuencia de disparo.....	Pág. 35
<i>Figura No. 9.</i> Lengua de fuego y estampido.....	Pág. 36
<i>Figura No. 10.</i> Reacción química prueba parafina.....	Pág. 70
<i>Figura No. 11.</i> Reacciones químicas de la prueba de Griess.....	Pág. 71
<i>Figura No. 12.</i> Reacción 1 de prueba Harrison Gilroy.....	Pág. 72
<i>Figura No. 13.</i> Reacción 2 de prueba Harrison Gilroy (Reacción de rodizonato de sodio)...	Pág. 73
<i>Figura No. 14.</i> Toma de muestra prueba Harrison Gilroy.....	Pág. 73
<i>Figura No. 15.</i> Tela positiva a prueba de rodizonato.....	Pág. 74
<i>Figura No. 16.</i> Prueba de rodizonato con ácido clorhídrico.....	Pág. 74
<i>Figura No. 17.</i> Prueba de Walker.....	Pág. 76
<i>Figura No. 18.</i> Partes de un analizador por activación de neutrones.....	Pág. 77
<i>Figura No. 19.</i> Microscopio electrónico de barrido.....	Pág. 79
<i>Figura No. 20.</i> Imágenes obtenidas por MEB-XDE.....	Pág. 79
<i>Figura No. 21.</i> Plasma acoplado inductivamente con espectrómetro de masas (ICP-MS)...	Pág. 82
<i>Figura No. 22.</i> Partes de la balística.....	Pág. 91
<i>Figura No. 23.</i> Corte esquemático del espacio que estudia la balística interior.....	Pág. 91
<i>Figura No. 24.</i> Arma de fuego.....	Pág. 92
<i>Figura No. 25.</i> Partes de una pistola.....	Pág. 93
<i>Figura No. 26.</i> Corte transversal de una pistola semiautomática.....	Pág. 94
<i>Figura No. 27.</i> Revólver.....	Pág. 95
<i>Figura No. 28.</i> Pistolón.....	Pág. 96

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura No. 29.</i> Escopeta Remington calibre 12.....	Pág. 96
<i>Figura No. 30.</i> Fusil deportivo.....	Pág. 97
<i>Figura No. 31.</i> Fusil automático AK47.....	Pág. 97
<i>Figura No. 32.</i> Carabina de repetición.....	Pág. 98
<i>Figura No. 33.</i> Cañón mediano (Field gun).....	Pág. 98
<i>Figura No. 34.</i> Mortero.....	Pág. 98
<i>Figura No. 35.</i> Cohetes teledirigidos.....	Pág. 99
<i>Figura No. 36.</i> Cartucho.....	Pág. 100
<i>Figura No. 37.</i> Cartucho semimetálico.....	Pág. 100
<i>Figura No. 38.</i> Vaina.....	Pág. 101
<i>Figura No. 39.</i> Cápsula iniciadora.....	Pág. 104
<i>Figura No. 40.</i> Cápsula boxer.....	Pág. 105
<i>Figura No. 41.</i> Pólvoras.....	Pág. 106
<i>Figura No. 42.</i> Metodología.....	Pág. 110
<i>Figura No. 43.</i> Radiación electromagnética.....	Pág. 113
<i>Figura No. 44.</i> Propiedades del espectro electromagnético.....	Pág. 114
<i>Figura No. 45.</i> Absorción y Emisión atómica.....	Pág. 115
<i>Figura No. 46.</i> Espectro de absorción y emisión del Plomo.....	Pág. 115
<i>Figura No. 47.</i> Análisis por Espectrofotómetro de Absorción Atómica.....	Pág. 116
<i>Figura No. 48.</i> Espectrofotómetro de Absorción Atómica.....	Pág. 119
<i>Figura No. 49.</i> Elementos detectables en absorción atómica (marcados de color rosa).....	Pág. 120
<i>Figura No. 50.</i> Espectroscopía.....	Pág. 122
<i>Figura No. 51.</i> Isaac Newton.....	Pág. 122
<i>Figura No. 52.</i> Demostración de Herschel.....	Pág. 122
<i>Figura No. 53.</i> Kirchoff y Bunsen.....	Pág. 123
<i>Figura No. 54.</i> Ley de Lambert y Beer.....	Pág. 124
<i>Figura No. 55.</i> Diagrama de la absorción de un haz de luz atravesando una celda de tamaño l.....	Pág. 124
<i>Figura No. 56.</i> Componentes de un Fotómetro de Emisión de Flama y de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica.....	Pág. 127
<i>Figura No. 57.</i> Componentes de un Espectrofotómetro de absorción atómica.....	Pág. 128

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura No. 58.</i> Elementos analizados por EAA, longitud de absorción máxima y flamas recomendadas.....	Pág. 131
<i>Figura No. 59.</i> Constitución típica de una llama.....	Pág. 132
<i>Figura No. 60.</i> Componentes de lámpara de cátodo hueco.....	Pág. 135
<i>Figura No. 61.</i> Eventos que ocurren en una lámpara de cátodo hueco.....	Pág. 135
<i>Figura No. 62.</i> Lámpara de descarga sin electrodos.....	Pág. 138
<i>Figura No. 63.</i> Instrumento típico de haz sencillo, con lámpara de deuterio para corrección por absorción no atómica.....	Pág. 139
<i>Figura No. 64.</i> Esquema de instrumento de doble haz.....	Pág. 140
<i>Figura No. 65.</i> Quemador – Nebulizador de premezclado o de flujo laminar.....	Pág. 141
<i>Figura No. 66.</i> Secuencia de eventos que se llevan a cabo en un quemador.....	Pág. 142
<i>Figura No. 67.</i> Espectrofotómetro de absorción atómica de horno de grafito.....	Pág. 162
<i>Figura No. 68.</i> Colocación del vial en el muestreador.....	Pág. 162
<i>Figura No. 69.</i> Tiempos rampa para el análisis de muestra por Horno de grafito 1.....	Pág. 163
<i>Figura No. 70.</i> Tiempos rampa para el análisis de muestra por Horno de grafito 2.....	Pág. 165
<i>Figura No. 71.</i> Eliminación de ruido en señal con la función Smoothing.....	Pág. 166
<i>Figura No. 72.</i> Alineación del quemador.....	Pág. 168
<i>Figura No. 73.</i> Señal común de aire.....	Pág. 168
<i>Figura No. 74.</i> Diferencia de corrección de fondo en una muestra simple y una compleja.....	Pág. 169
<i>Figura No. 75.</i> Ejemplo de gráficas de resultados de señales de plomo y antimonio, la línea roja indica corrección de fondo.....	Pág. 170
<i>Figura No. 76.</i> Curva de calibración de Plomo para absorción atómica.....	Pág. 172

## ÍNDICE DE CUADROS

<i>Cuadro No. 1.</i> Tipos de delitos.....	Pág. 26
<i>Cuadro No. 2.</i> Impacto del delito.....	Pág. 29
<i>Cuadro No. 3.</i> Elementos constantes en los conos de deflagración anterior y posterior.....	Pág. 35
<i>Cuadro No. 4.</i> Elementos constantes en el cono de deflagración anterior.....	Pág. 38
<i>Cuadro No. 5.</i> Elementos constantes en el cono de deflagración posterior.....	Pág. 39
<i>Cuadro No. 6.</i> Componentes y residuos provenientes del cartucho.....	Pág. 40
<i>Cuadro No. 7.</i> Compuestos orgánicos que pueden contribuir a los residuos de disparo.....	Pág. 43
<i>Cuadro No. 8.</i> Compuestos inorgánicos que pueden contribuir a los residuos de disparo de arma de fuego.....	Pág. 45
<i>Cuadro No. 9.</i> Tipos de partículas de residuos inorgánicos de la mezcla iniciadora propuesto por Basu.....	Pág. 47
<i>Cuadro No. 10.</i> Clasificación de partículas inorgánicas de RDAF.....	Pág. 49
<i>Cuadro No. 11.</i> Resultados de investigaciones de fuentes ambientales de partículas similares a RDAF.....	Pág. 50
<i>Cuadro No. 12.</i> Sistema de clasificación de residuos inorgánicos de armas de fuego Propuesto por Wallace y McQuillan.....	Pág. 51
<i>Cuadro No. 13.</i> Composición elemental de los residuos de varias municiones libres de Plomo.....	Pág. 56
<i>Cuadro No. 14.</i> Patrones de distribución característicos de los residuos.....	Pág. 60
<i>Cuadro No. 15.</i> Experimentos de contaminación y partículas encontradas.....	Pág. 63
<i>Cuadro No. 16.</i> Pruebas colorimétricas que se han aplicado a los RDAF.....	Pág. 69
<i>Cuadro No. 17.</i> Componentes de pólvoras piroxiladas.....	Pág. 108
<i>Cuadro No. 18.</i> Aplicaciones de estudio de la Espectrofotometría de Absorción Atómica...	Pág. 119
<i>Cuadro No. 19.</i> Tipos de llama.....	Pág. 129
<i>Cuadro No. 20.</i> Límites de detección para ciertos elementos por EAA.....	Pág. 150
<i>Cuadro No. 21.</i> Tipos de modificadores de matriz.....	Pág. 156
<i>Cuadro No. 22.</i> Registro de volúmenes en $\mu\text{L}$ para curva estándar.....	Pág. 160
<i>Cuadro No. 23.</i> Temperaturas de atomización y pirólisis para los elementos.....	Pág. 160
<i>Cuadro No. 24.</i> Características del programado de inyección Técnica A.....	Pág. 163
<i>Cuadro No. 25.</i> Características del programado de inyección Técnica B.....	Pág. 165
<i>Cuadro No. 26.</i> Límites de consideración para absorción atómica.....	Pág. 171
<i>Cuadro No. 27.</i> Curva de calibración para Plomo en absorción atómica.....	Pág. 172

## **ABREVIATURAS**

**AA.** Absorción Atómica

**AAN.** Análisis por activación de neutrones.

**AAwinlab PE SIMAA 6000.** Software utilizado para SIMAA versión 2.50

**Abs.** Absorbancia

**ASTM.** Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales

**CCD.** Detectores de estado sólido asociados a monocromadores

**CE.** Electroforesis capilar

**CLAR.** Cromatografía líquida de alta resolución.

**CM-ICP-MS.** Colector múltiple de ICP-MS

**CMEC.** Cromatografía micelar electrónica capilar.

**CPF.** Código Penal Federal

**DFA.** Difenilamina

**DNT.** Dinitrotolueno

**EAA-HG.** Espectrometría de Absorción Atómica – Horno de grafito

**EC.** Etilcentralita

**EEA.** Espectroscopía de emisión atómica.

**EFS.** Extracción de fase sólida.

**EFSC.** Extracción con fluido supercrítico.

**EM.** Radiación electromagnética.

**EMI.** Espectrometría de movilidad iónica.

**EUD.** Extracción ultrasónica con disolventes.

**FIB.** Sistema de haz de iones focalizados

**GC-MS.** Cromatografía de gases inunda a espectrometría de masas.

**GDN.** Glicerildinitrato

**GSR.** Gunshot Residue, siglas en inglés que significan residuos por disparo de arma de fuego, RDAF.

**HPLC-PMDE.** Cromatografía líquida de alto rendimiento unida a polarógrafo de electrodo de gota de mercurio.

**IAP.** Ionización atómica a presión.

**ICP-MS.** Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo.

**ICP-MS-SM-AR.** Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo de sector magnético de alta resolución.

**M.** Solución Molar

## **ABREVIATURAS**

**MC.** Metilcentralita.

**MEB-XDE.** Microscopia electrónica de barrido utilizando difracción de rayos X por dispersión de energía.

**NC.** Nitrocelulosa

**NDFA.** Nitrodifenilamina

**NG.** Nitroglicerina

**PETN.** Tetranitrato de pentaeritritol

**PGJDF.** Procuraduría General de Justicia del Distrito Federal

**PMC.** Private Military Company. Compañía Militar Privada.

**PMDE.** Polarógrafo de electrodo de gota de mercurio.

**Ppb.** Partes por billón, 1 ppb equivale a 1 µg/L

**Psi.** Unidad de medición de presión, Libra por pulgada cuadrada (pound per square inch), equivalente a 6 894.75729 pascal.

**r<sup>2</sup>.** Coeficiente de correlación

**RDAF.** Residuos generados por disparo de arma de fuego.

**RODAF.** Composición orgánica de los residuos por disparo de arma de fuego.

**RSD.** Desviación estándar relativa

**SAKO.** Empresa finlandesa de armas.

**SIMAA.** Espectrómetro de Absorción Atómica de Multielemento Simultáneo.

**STD.** Estándar

**TEA.** Analizador de energía térmica

**THGA.** Siglas de Transversely Heated Graphite Atomizer, Atomizador de Grafito Calentado Transversalmente

**TNT.** Trinitrotolueno

**TOF-SIMS.** Espectrómetro de masas de tiempo de vuelo.

**UV.** Ultravioleta

## **I. RESUMEN**

El siguiente trabajo es una investigación de la aplicación forense de la Espectrofotometría de Absorción Atómica en el laboratorio de química forense, complementado con la experiencia obtenida del producto de las prácticas profesionales realizadas en el Laboratorio de Química Forense de la Procuraduría General de Justicia del Distrito Federal (PGJDF).

El trabajo investiga la prueba de Absorción Atómica (AA) utilizada como prueba de confirmación en el Laboratorio de Química Forense para la determinación de Plomo, Bario y Antimonio durante la investigación de hechos en donde hubo disparo de arma de fuego.

Particularmente se describe el método, el fundamento y procedimiento de cada prueba utilizada para el análisis de disparo de arma de fuego, además se discuten ventajas y desventajas de cada prueba.

Se propone una guía para el uso del horno de grafito en análisis por Absorción Atómica (AA) para la cuantificación de Plomo, Bario y Antimonio en muestras de Laboratorio.

La guía explica el método de análisis de muestras a partir de la tela de algodón usada para la recolección de indicio. Indica recomendaciones para el uso adecuado del equipo, toma de muestra, fundamento del espectrómetro, reactivos, material volumétrico, así como la programación del equipo para inyección de muestra, evaluación del equipo y cómo generar un método de análisis. Este documento tiene como fin proporcionar información técnica para un buen análisis de las muestras para determinar trazas de elementos. Además de mencionar los límites para determinar una prueba positiva para el esclarecimiento de un hecho delictivo.

Se presenta una revisión exhaustiva de la literatura científica sobre residuos de disparo de arma de fuego (RDAF). Se discuten aspectos tanto inorgánicos como orgánicos de los RDAF, su formación, distribución, la recolección de muestras, preparación y análisis utilizando una variedad de técnicas. También se considera la interpretación de los resultados de RDAF, incluyendo cuestiones relacionadas con la contaminación, la distribución y transferencia de RDAF.



Han sido descritos en la literatura los problemas potenciales con fuentes ulteriores de partículas similares a RDAF. Por ejemplo, se destacan las partículas procedentes de fuentes ambientales y ocupacionales que manifiestan partículas con características químicas y morfológicas similares a los RDAF. Estos descubrimientos se disponen dentro del contexto expuesto en la interpretación de las muestras. Se argumenta que el enfoque “caso por caso” es más preferible a un sistema “formal” de clasificación, siempre que sea posible. Se considera que el análisis de ambas composiciones inorgánicas y orgánicas de las muestras de residuos así como las consideraciones morfológicas son un enfoque más ideal para el análisis de RDAF, donde sea factible.

## II. INTRODUCCIÓN

El papel del laboratorio forense es analizar los indicios asociados con la investigación de un probable hecho criminal como se muestra en la figura 1. Una de las preguntas que a menudo confrontan los jueces y ministerio público es probar si un sospechoso puede ser vinculado a una escena o con una víctima del crimen en particular. Este juicio se basa en la hipótesis de que durante



*Figura No. 1. Escena del crimen*

la actividad criminal el material puede ser removido, agregado, suplantado o adulterado en la escena del crimen.<sup>(44)</sup>

Actualmente, la investigación de un presunto delito requiere para su esclarecimiento del trabajo de diversos expertos que acuden a solicitud de la autoridad correspondiente. De acuerdo al tipo del probable delito investigado intervienen expertos de diferentes disciplinas científicas<sup>(44)</sup>.

Desde los tiempos en que el hombre, como ser racional por naturaleza comprendió que no solamente sus manos, piernas y cualquier otra parte del cuerpo tenían utilidad como instrumentos para defenderse de las agresiones de los elementos naturales y del igual en especie, determinó que atacando llegaba con mayor prontitud a sus fines y que la supervivencia de la especie estaba garantizada.<sup>(44)</sup>

Con el tiempo se desarrollaron varios tipos de armas usadas con los fines ya mencionados, destacándose las **armas de fuego**, por ejemplo la figura 2, las cuales cobraron fama y evolucionaron rápidamente, de modo que se hizo necesaria la aparición de un área especializada en el estudio de dichas armas. Así nace la **balística**, una rama de la



*Figura No. 2. Armas de fuego*

criminalística que a su vez se divide en externa e interna, siendo la interna quien estudia los fenómenos físicos y químicos que se producen en el interior de un arma de fuego, desde el momento en que ésta es manipulada para producir la deflagración del cartucho hasta el preciso momento en que el proyectil abandona el cañón del arma.

Debido a la importancia que la criminalística representa en el estudio del delito se han integrado a ella técnicas que permiten detectar la presencia de los restos de la deflagración de la pólvora o cualquier otro material de proyección contenido en un cartucho a modo de permitir a las autoridades determinar culpabilidad de las personas en hechos delictivos, es por eso que en esta investigación se realiza una compilación de las diferentes técnicas empleadas para evaluar dichos restos, además de realizar la comparación de sus sensibilidades a modo de determinar cuál de ellas es más confiable. <sup>(44, 55)</sup>

Gran parte del trabajo pericial obtiene la verdad histórica de los hechos a partir del Laboratorio de Química Forense. Por ejemplo, en hechos relacionados con disparos de arma de fuego, existen dos pruebas de rutina realizadas por los peritos químicos: una de ellas es la prueba de Walker, ejecutada en los orificios de entrada del proyectil en las prendas de la víctima del delito para buscar trazas de los gases nitrito, residuos que deja impregnada la explosión de la pólvora cuando el disparo se realiza a una distancia no mayor de 0.8 m<sup>(137)</sup>; la otra prueba de rutina es el rodizonato de sodio, la cual se efectúa a residuos provenientes de las palmas y dorso de las manos del probable responsable del disparo. <sup>(62, 119, 126)</sup>

### **III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

La continua aplicación de los conocimientos científicos en el ámbito legal demanda el perfeccionamiento de las técnicas analíticas, así como el uso apropiado de los instrumentos para el análisis químico de la evidencia. Sin embargo, el personal que opera los equipos necesita de capacitación para su manejo, así como para la debida interpretación de los resultados, lo que representa un problema en la emisión del dictamen, lo cual se resolvería con la aplicación precisa y puntual de estos métodos de análisis basado en un documento que redacte y explique las diferentes técnicas de análisis de trazas de elementos para la detección de disparo de arma de fuego <sup>(104)</sup>. En el caso de las pruebas realizadas en hechos relacionados con disparos de armas de fuego, el problema se agudiza pues para ello se manejan métodos y equipos altamente sensibles y que requieren conocimientos y experiencia del tema.

Este documento contiene el fundamento de las diferentes técnicas analíticas utilizadas en química forense en el estudio de armas de fuego, indica cuáles son técnicas presuntivas y cuáles confirmativas; pero sobre todo se enfoca a describir la aplicación de la Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) en el Laboratorio de Química Forense: explica el fundamento de la absorción atómica, los diferentes instrumentos utilizados para su medición, sus componentes básicos y generalidades para el buen uso del equipo de horno de grafito.

#### **IV. JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA**

La necesidad nace del incremento de homicidios y lesionados por disparo de arma de fuego, cuya consecuencia en el laboratorio es el incremento de este tipo de estudios solicitados por el Ministerio Público, si a lo anterior se añade que existe poca información respecto a los métodos para realizar estas pruebas, cómo interpretarlos y la escasa investigación en esta área de la química forense, por lo anterior es imperioso recopilar esta información y ponerla a disposición de los interesados, ya que, aunque existen manuales de uso para el Espectrómetro de Absorción Atómica (EAA), se encuentran redactados en el idioma inglés.

Se utilizan armas de fuego en 80 por ciento de delitos cometidos en el DF, al menos 65 por ciento de los homicidios que se perpetran en el Distrito Federal son con armas de fuego, las cuales son utilizadas en casi 80 por ciento de los delitos que se cometen en la ciudad. Por ello, es importante elaborar un documento que concentre de manera clara y precisa las técnicas analíticas de mayor uso en hechos por disparo de arma de fuego. Lo anterior posibilitará la aplicación adecuada de estas técnicas analíticas para obtener datos fidedignos y objetivos útiles a la autoridad correspondiente para una mejor procuración de justicia. <sup>(45)</sup>

Es importante comprender y adquirir capacitación en la metodología analítica, y que sea accesible a todo el profesional interesado en el tema y que el fundamento, método y procedimiento sean claros y precisos para el ámbito forense.

La elaboración de dictámenes, requiere aportar resultados confiables y seguros. Por lo tanto, se sugiere conjuntar pruebas presuntivas con las confirmativas. En el caso de México se utiliza la prueba de Rodizonato de sodio como prueba presuntiva y sus resultados se confirmarían con la prueba de absorción atómica.

## **V. OBJETIVOS**

### **A. OBJETIVO PRINCIPAL**

Investigar la aplicación forense de la espectrofotometría de absorción atómica (EAA) en el laboratorio de química forense.

### **B. OBJETIVOS SECUNDARIOS**

- Identificar la técnica de espectrofotometría de absorción atómica como prueba de confirmación para identificar Plomo, Bario y Antimonio en muestras recolectadas de la superficie de las manos de sospechosos de posible disparo de arma de fuego.
- Establecer el procedimiento para el manejo y calibración del espectrofotómetro de absorción atómica por horno de grafito.
- Interpretar y discutir los resultados obtenidos por esta prueba.

## VI. MARCO TEÓRICO

### A. DEFINICIÓN DE DELITO

**Delito** es el acto u omisión que sancionan las leyes penales, ver figura 3. Los delitos pueden ser realizados por acción y por omisión. En los delitos de resultado material también será atribuible el resultado típico producido al que omita impedirlo, si tenía el deber jurídico de evitarlo. En estos casos se estimará que el resultado es consecuencia de una conducta omisiva, cuando se acredite que el que omita impedirlo tenía el deber de actuar para ello, derivado de la ley, de un contrato o de su actuar precedente. <sup>(27, 37, 71, 164)</sup>



*Figura No. 3. Delito*

### B. CRIMINALÍSTICA

La conducta humana conlleva a la aplicación de normas, modelos de comportamiento humano, lo que es conocido como **leyes** que protegen al individuo y la propiedad. El quebrantamiento de estas leyes y las conductas inadecuadas deben ser valorados mediante la observación de sus orígenes y durante su desarrollo, es decir, debe de estudiarse la naturaleza de un delito, se debe indagar las circunstancias en tiempo, espacio, instrumentales y personales que lleven a cometer un hecho condenable, este es el objetivo de la **criminalística**. <sup>(77, 175, 217)</sup>

### C. EL TRABAJO CRIMINALÍSTICO EN LA INVESTIGACIÓN DE UN POSIBLE HECHO DELICTIVO

#### 1. Marco legal

El perito es aquella persona que sin ser parte del proceso, aporta al mismo, sus conocimientos científicos, prácticos y técnicos, con el fin de proporcionar al juez la información especializada para valorar o percibir determinado hecho. La Principal finalidad de las técnicas químicas practicadas en el ámbito legal es la identificación confiable del delincuente y su participación en un hecho delictuoso. El químico juega un papel importante fundamental en la aplicación de técnicas de investigación que permiten identificar a un presunto responsable, los motivos por los cuales cometió un delito, *modus operandi* (forma en que comete el delito), y el momento que lo cometió. <sup>(57, 123, 138)</sup>

## **2. Escena de los hechos**

La escena de los hechos es el sitio en donde se ha cometido una transgresión voluntaria o involuntaria de la ley y cuya consecuencia inmediata produce un delito a perseguir por las autoridades correspondientes, es el sitio donde se obtienen todos los indicios que lleven a la resolución de un delito. <sup>(104, 154, 179)</sup>

Una buena investigación especialmente en casos de delitos contra la vida, el cuerpo y la salud en búsqueda de la verdad tiene su punto de partida en la forma como se aborda la escena del crimen así como en la recolección y conservación de las evidencias cuyos resultados posteriores permitirá esclarecer los hechos criminales materia de investigación. <sup>(68, 85, 138, 153, 245)</sup>

Las acciones del perito en el lugar de los hechos son:

- Ubicación del lugar. Dirección, hora y tipo de delito.
- Preservación antes del estudio. Delimitar el área y evitar daños, alteraciones o pérdidas.
- Fijación del lugar de los hechos por el método escrito, el método fotográfico y el método planimétrico.
- Recolección de evidencias. Revelación y levantamiento de huellas dactilares, moldeado de huellas de calzado, pie descalzo, neumáticos, herramientas y el levantamiento de indicios restantes. <sup>(156, 179, 223)</sup>

## **D. ESTUDIO DE LOS INDICIOS**

### **1. Pruebas preliminares o presuntivas**

Son aquellos métodos de análisis inicial para detectar muestras negativas, son selectivos para cada muestra y su analito a identificar, son sensibles, rápidos y baratos. En estas pruebas lo negativo es negativo y lo positivo necesita confirmarse. Un ejemplo de ello son la prueba de Rodizonato, los inmuno-ensayos y la cromatografía en capa fina. <sup>(138)</sup>

### **2. Pruebas confirmativas**

Se define como un segundo análisis, empleando generalmente una técnica instrumental con un principio químico diferente al de la prueba presuntiva. Identifica las sustancias, es más sensible, por lo general son cuantitativas y son más confiables debido a que tienen validez legal. Un ejemplo es la cromatografía acoplada a espectrometría y la absorción atómica. <sup>(138)</sup>



## E. ESTUDIO CRIMINALÍSTICO DEL INDICIO

### 1. Indicios

**Indicio** es una acción o señal que da a conocer algo oculto. <sup>(179)</sup>

El Código Penal, establece como indicio cualquier vestigio o prueba material de la perpetración de un delito. <sup>(37)</sup>

Su estudio establece:

- La identificación del o los autores.
- Las pruebas de la comisión de un hecho.
- La reconstrucción del mecanismo del hecho. <sup>(153)</sup>

### 2 Clasificación <sup>(152)</sup>

- **Según su naturaleza:** Se clasifican en orgánicos e inorgánicos
- **Según su relación con los hechos:**

**Indicios determinantes:** Todos aquellos cuya naturaleza física no requiere de un análisis completo de su composición y estructura. <sup>(152, 153)</sup>

**Indicios indeterminantes:** Son aquellos cuya estructura física requieren de su análisis completo, a efecto de conocer su composición y estructura. <sup>(134, 152, 223)</sup>

**Asociativos:** Porque presentan o están estrechamente relacionados con el hecho. <sup>(152)</sup>

**No asociativos:** Se localizan pero no se relacionan. <sup>(152)</sup>

Los indicios son el resultado de una conducta antisocial y se encontrarán en el lugar donde se realizó la conducta.

Los indicios que podemos encontrar en el escenario del delito son diversos: huellas (dactilares, pisadas, mordeduras, rasguños, impresiones de vehículos, impresiones de herramientas, etc.), objetos (instrumentos, armas, proyectiles, casquillos, documentos, cristales, pastillas, cigarros, etc.), manchas (sangre, semen, orina, obstétricas, fecales, etc.), pelos, fibras, polvos, líquidos, abrasivos, pegamentos, químicos desconocidos, etc. <sup>(62, 152)</sup>

La criminalística es parte fundamental de las ciencias forenses, debido a que es la encargada de la recolección, evaluación en laboratorio e interpretación de las evidencias físicas que se presentan en un crimen o incidente sospechoso. <sup>(134, 152, 156)</sup>

Una gran parte de evidencia material es sometida al laboratorio criminalístico para evaluación como parte de la investigación en un proceso judicial, el testimonio en la corte es, además otra de las labores cruciales de los profesionales en criminalística, debido a que en algunas ocasiones es necesario presentar un testimonio con bases científicas donde se presentan detalles del procedimiento experimental, datos estadísticos, y elementos técnicos que ayuden a llegar a conclusiones. <sup>(70, 134, 153)</sup>

Es imposible enlistar todos los objetos que son relevantes para un crimen, cada escena del crimen debe ser tratada de manera individual, con historia, circunstancias y problemas. Es más práctico enlistar los que rinden resultados significantes para acertar en la naturaleza y circunstancias de un crimen. El investigador se encarga de tomar decisiones lógicas para el reconocimiento, recolección y análisis de los objetos. <sup>(104)</sup>

### **3. Tipos comunes de evidencia física** <sup>(31)</sup>

1. Sangre, semen o saliva. Líquida o seca, animal o humana, sugiere una relación de ofensa involucrada en la escena del crimen, incluye manchas y colillas de cigarro.
2. Documentos. Impresiones a mano e impresiones de pluma para demostrar autenticidad incluye papel, tinta, escrituras, documentos maltratados.
3. Drogas ilegales.
4. Cargas explosivas, objetos removidos debido a una explosión, residuos de explosivos.
5. Firmas, sintéticas o naturales que relacionen objetos y/o personas.
6. Huellas digitales latentes o visibles.
7. Armas de fuego y municiones.
8. Vidrio colapsado por algún objeto.
9. Cabello animal o humano.
10. Impresiones o marcas de zapatos hechas en superficies moldeables y otro tipo de impresiones, como mordidas en piel o comida.
11. Órganos y fluidos fisiológicos para estudios toxicológicos.
12. Pinturas secas o líquidas transferidas por la superficie de un objeto durante el crimen.
13. Productos de petróleo como aceites, gasolina, vaselina.
14. Bolsas de plástico en caso de homicidio o drogas.
15. Residuos de polvo incluyendo residuos de armas de fuego.

16. Números de serie y de identificación para propiedades robadas.
17. Tierra y minerales que puedan enlazar una persona u objeto con un lugar en especial.
18. Marcas de herramientas impresas en alguna superficie.
19. Luces vehiculares para determinar si estaban encendidas o no a la hora del crimen.
20. Madera y otros materiales vegetales encontrados en ropa, calzado o herramientas que enlace a la persona o el objeto a la escena del crimen. <sup>(31, 36, 134, 138, 153, 234)</sup>

#### **4. Tipos de delitos y sus posibles indicios**

Se utilizan armas de fuego en 80 por ciento de delitos cometidos en el Distrito Federal<sup>(34)</sup>, al menos 65 por ciento de los homicidios que se perpetran en el Distrito Federal son con armas de fuego<sup>(34)</sup>, las cuales son utilizadas en casi 80 por ciento de los delitos que se cometen en la ciudad<sup>(34)</sup>. Existen también muchos crímenes cometidos sin arma de fuego, debido a las leyes, es más grande la posibilidad de utilizar otro objeto metálico que no sea pistola.

#### **5. Delitos por arma de fuego**

El Código Penal Federal considera como delito:

- La portación ilegal de armas.
- Amenaza o uso ilegal de armas.
- La venta, fabricación, comercio, importación o exportación ilegal de armas de fuego.
- Disparo de armas de fuego.
- Lesiones provocadas por armas de fuego.
- Homicidios provocados por armas de fuego. <sup>(27, 164)</sup>

La ley federal de armas de fuego y explosivos indica en sus artículos 7o al 8o:

7o- La posesión de toda arma de fuego deberá manifestarse a la Secretaría de la Defensa Nacional, para el efecto de su inscripción en el Registro Federal de Armas.

8o- No se permitirá la posesión ni portación de las armas prohibidas por la ley ni de las reservadas para el uso del Ejército, Armada y Fuerza Aérea, salvo los casos de excepción señalados en esta Ley. <sup>(27, 164)</sup>

También considera dentro de las armas de fuego las armas de gas, cañones industriales, partes constitutivas de las armas, municiones, cartuchos, pólvoras en todas sus composiciones, iniciadores y sustancias químicas relacionadas con explosivos. <sup>(27, 163)</sup>

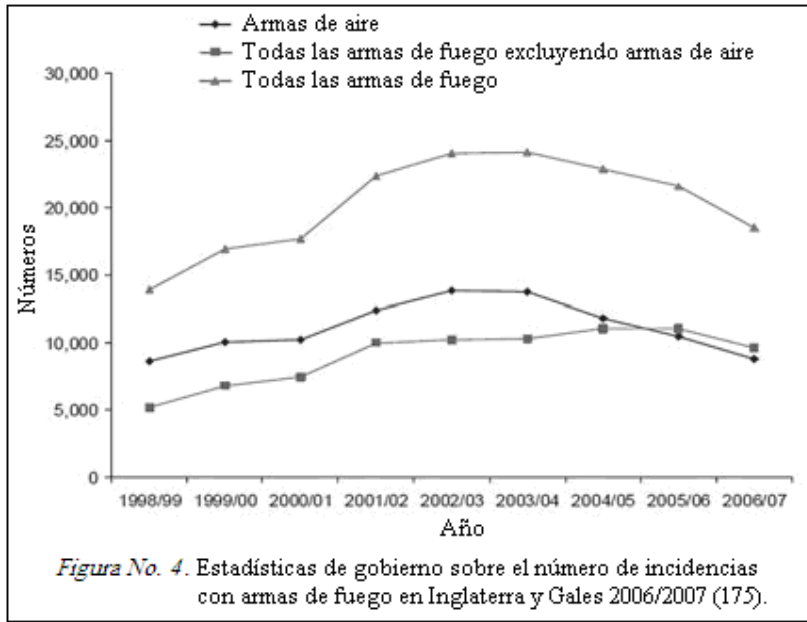
En el cuadro 1 se enlistan la mayoría de los diferentes tipos de delitos, de los cuales se señalan los que resultan de interés en este documento por el posible uso de arma de fuego. <sup>(152)</sup>

*Cuadro No. 1. Tipos de delitos.*

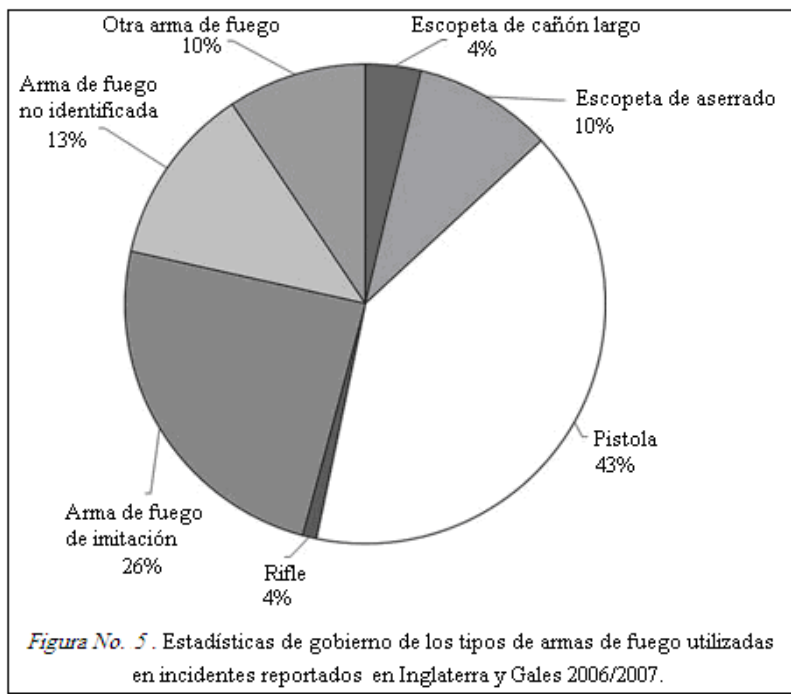
<b>Delito</b>	<b>Delito</b>	<b>Delito</b>	<b>Delito</b>	<b>Delito</b>
Abandono	Concusión	<b>Exacciones ilegales</b>	Manipulación de mercado	Sedición
<b>Aborto</b>	Conducir en estado de ebriedad o intoxicación	Expolio arqueológico y artístico	<b>Matricidio</b>	Sustracción de menores
<b>Abuso de autoridad</b>	<b>Conducta contraria al orden público</b>	<b>Extorsión</b>	<b>Narcotráfico</b>	Tala de árboles protegidos
<b>Abuso sexual</b>	Consumo de drogas ilegales	Falsa denuncia	Negligencia médica	Terrorismo
Adulteración de documentos	Contrabando	Falsificación de documentos	Negociaciones incompatibles con el ejército de funciones públicas	Tortura
Adulterio	Corrupción de menores	Falsificación de moneda	<b>Obstrucción a la justicia</b>	Tráfico de personas esclavizadas
<b>Agresión agravada</b>	<b>Crimen contra la humanidad</b>	Falsificación de sellos, timbres y marcas	Parricidio	Tráfico de propiedad robada
<b>Agresión no agravada</b>	<b>Crimen de exterminio</b>	Falso testimonio	Peculado	Traición
Ahogamiento	Crimen de finanzas	<b>Feminicidio</b>	Perjurio	Tutela penal de la propiedad industrial
<b>Allanamiento de morada</b>	<b>Crimen de guerra</b>	Fraude	Pesca de especies protegidas	Tutela penal del derecho de autor
Alzamiento de bienes	<b>Crimen motivado por prejuicios</b>	Fuga	Piratería	Usura
<b>Amenazas</b>	<b>Crimen organizado</b>	<b>Genocidio</b>	Piratería aérea	Usurpación
Apartheid	<b>Daños</b>	Giro fraudulento de cheques	Piratería marítima	Usurpación de autoridad, títulos u honores
Aprobación indebida	<b>Delito contra la familia</b>	<b>Homicidio</b>	Poligamia	<b>Uxoricidio</b>
<b>Asesinato</b>	Delito ecológico	<b>Hurto</b>	Pornografía infantil	Vagabundeo
Asociación ilícita	Delito sexual	<b>Hurto de vehículos motorizados</b>	<b>Portación ilegal de armas</b>	<b>Vandalismo</b>
Atentado contra el pudor	Desfalco	Incendio	Prevaricación	Violación
<b>Atentado contra la autoridad</b>	Difamación	Incendio intencional	Prostitución	Violación de correspondencia
Atentados al orden constitucional y a la vida democrática	Discriminación	<b>Infanticidio</b>	Prostitución infantil	Violación de domicilio
<b>Auxilio al suicidio</b>	Duelo	Infracción de derechos de autor	Proxenetismo	Violación de leyes de ventas de alcohol
Bigamia	Ebriedad en público	Injuria	<b>Racismo</b>	Violación de leyes sobre drogas
Bioterrorismo	Esclavitud	<b>Instigación a cometer delitos</b>	<b>Rapto</b>	Violación de toque de queda/vagancia
Calumnia	Espionaje	Juegos por dinero ilegales	Rebelión	<b>Xenofobia</b>
<b>Caza de especies protegidas</b>	Estafa	<b>Lesiones</b>	Resistencia contra la autoridad	
<b>Caza fuera de temporada</b>	<b>Estrago</b>	<b>Magnicidio</b>	<b>Robo</b>	
Cohecho	Estupro	Malversación de caudales públicos	<b>Secuestro</b>	

Entre 2006 y 2007 hubo 9650 incidentes con armas de fuego en Inglaterra y Gales (con exclusión de los rifles de aire), 566 de los que involucró a lesiones graves o mortales. Las armas de fuego fueron dadas de alta en el 40 por ciento de estos incidentes. <sup>(48, 173, 176)</sup>

A pesar de un descenso en el número de incidentes relacionados con armas de fuego en los últimos 3 años, la tendencia general parece mostrar un aumento en sus números, ver figura 4. <sup>(48, 173, 176)</sup>



Se utilizan una gran variedad de armas de fuego en los casos notificados y éstos se resumen en la figura 5 <sup>(176)</sup>. A pesar de ello se contabilizan delitos por armas de fuego en sólo el 0.2 por ciento del total de delitos en Inglaterra y Gales durante los años 2006 y 2007 <sup>(176)</sup>, la gravedad de su naturaleza significa que no debe pasarse por alto y debe ser visto como lo más importante en la intervención de las pruebas forenses, que en estos casos es tan fiable y precisa como sea posible.



Mejía <sup>(145)</sup> planteó una serie de preguntas acerca de los métodos actualmente utilizados para el análisis de residuos de disparos (RDAF): ¿Qué métodos de análisis son los más efectivos? ¿Cómo se puede minimizar de mejor manera los resultados falsos negativos o positivos? ¿Es realmente posible afirmar con certeza que una persona ha disparado un arma de fuego?

Ronald Singer, ex presidente de la Academia Americana de Ciencias Forenses, no lo piensa, indicando que “Nada de lo que podemos hacer establece con certeza si alguien dispara un arma de fuego” <sup>(145)</sup>.

Aleksandar <sup>(1)</sup> comenta que “en mis 10 años de práctica muy intensa... Todavía no he conocido algún método de fiabilidad absoluta, como perito del tribunal que trabaja en la identificación los disparadores eventuales, no pude confirmar al cien por ciento que el sospechoso haya disparado el arma de fuego en esa ocasión”.

Los casos de alto perfil en el Reino Unido, como el ensayo del asesinato de Jill Dando <sup>(165)</sup> han llevado a la fuerza probatoria de un análisis de RDAF más en tela de juicio. Por lo tanto, una revisión de las técnicas utilizadas para el análisis de los RDAF y su eficacia es muy valiosa, relevante y oportuna.

Esta revisión se refiere a la formación y distribución de los RDAF, su recolección, preparación y análisis de muestras de RDAF y se discuten los factores que pueden afectar a la interpretación de cualquier muestra dada por RDAF.

México enfrenta la crisis de violencia más grave de las últimas décadas. No sólo se cometen más delitos sino que cada vez son más violentos. En los últimos cuatro años, los homicidios relacionados al crimen organizado en más de 400 por ciento y, a la par, los secuestros y las extorsiones se incrementaron en 100 por ciento cada uno <sup>(34)</sup>. Para las zonas más afectadas, el conflicto se ha traducido en graves daños en el patrimonio de la ciudadanía. Observamos, por ejemplo, un aumento de 2308 por ciento en robo de vehículos en Nuevo León.

CIDAC desarrolló un modelo <sup>(34)</sup> capaz de medir el impacto de cada delito en la percepción de inseguridad y su comparación respecto a los demás. El peso de los delitos combinado con la probabilidad de que éstos ocurran permitió elaborar un mapa de cómo, a la luz de esto, se ve cada entidad.

De acuerdo con el modelo utilizado, de un total de 33 delitos del catálogo de delitos del fuero común, solamente 8 delitos impactan de forma negativa la percepción de seguridad de los individuos. Su orden y peso se determinó de acuerdo al impacto marginal que genera un delito más sobre la percepción de inseguridad <sup>(34)</sup>. En el cuadro 2 se pueden observar los ocho delitos que impactan la percepción de inseguridad y en qué orden lo hacen.

*Cuadro No. 2. Impacto del delito.*

<b>Orden de impacto</b>	<b>Delito</b>
1	Secuestro
2	Homicidios relacionados al crimen organizado
3	Lesión dolosa con arma blanca
4	Extorsión
5	Robo a peatón con violencia
6	Robo a peatón sin violencia
7	Robo de vehículo con violencia
8	Robo de vehículo sin violencia

Se impondrá prisión de siete meses a 5 años y multa de veinticinco a doscientos días de salario:

- I. Al que dispare a una persona o grupo de personas, un arma de fuego, y
- II. Al que ataque a alguien de tal manera que, en razón del medio empleado, el arma, la fuerza o destreza del agresor, o de cualquier otra circunstancia ponga en peligro la vida o la salud.

El delito se consuma al disparar un arma de fuego, pues respecto de un delito formal o de mera conducta no se requiere un resultado; por tanto, el delito se consuma al realizar una conducta típica, que es disparar una arma de fuego hacia una persona física.

Para la comprobación de los elementos configurativos del tipo penal, el Ministerio Público, sus auxiliares y el tribunal, están facultados para emplear los medios de investigación que estimen conducentes, aunque no sean los que menciona la Ley, siempre que no sean contrarios a derecho.

Las técnicas para identificar los elementos que están involucrados en el disparo de arma de fuego se basan en la determinación de elementos metálicos como lo es el Plomo, Bario y Antimonio.

En la actualidad existen diversos tipos de pruebas con las que se puede determinar si una persona disparó un arma de fuego, por ejemplo la prueba de parafina, Harrison Gilroy, la espectrofotometría de absorción atómica, microscopio electrónico de barrido, y la de Rodizonato de sodio modificada.

Cuando se realizan estudios correspondientes a posible disparo de arma de fuego, el perito determina dos incógnitas: la distancia a la que fue hecho el disparo y quién disparó el arma. Para determinar la distancia de disparo se utiliza la prueba de Walker, para determinar la persona que realizó el disparo se utilizan diferentes tipos de pruebas divididas en presuntivas y confirmativas.

## **F. MÉTODOS DE TOMA DE MUESTRA**

Uno de los pasos más importantes en el análisis de residuos, provenientes del disparo con arma de fuego, consiste en la toma de muestra para determinar los elementos de interés. Si bien es cierto que existen diferentes métodos para efectuar dicha toma, todos y cada uno de éstos deben cumplir con ciertos requerimientos básicos como son: la muestra debe ser tomada por el propio analista, lo más rápido posible, proveer la mínima oportunidad de contaminación, de fácil preparación y control de calidad; así como referir bajos niveles de concentración de los elementos buscados, no ser invasivo, ser reproducible, por mencionar algunas características. <sup>(140)</sup>

Muchos métodos se utilizan en diferentes laboratorios, sin embargo, su uso dependerá principalmente de la técnica empleada. A continuación se mencionan los más importantes. <sup>(140, 234)</sup>

Las zonas de las que pueden recolectarse RDAF son muy variadas. La piel, los vehículos (asientos y respaldos de los asientos, puertas, ventanas, tablero, techo o capota, interiores, y exteriores), el entorno de un incidente, puertas, ventanas, partes del cuerpo, la ropa, y las superficies en las inmediaciones de una descarga de arma de fuego; pueden todos ser objetivos de la toma de muestra <sup>(209)</sup>. Existen numerosas técnicas que pueden ser utilizadas para la recolección de muestras de RDAF, y seleccionar la más adecuada es importante para asegurar la eficiencia de captura máxima.

### **1. Uso de moldes**

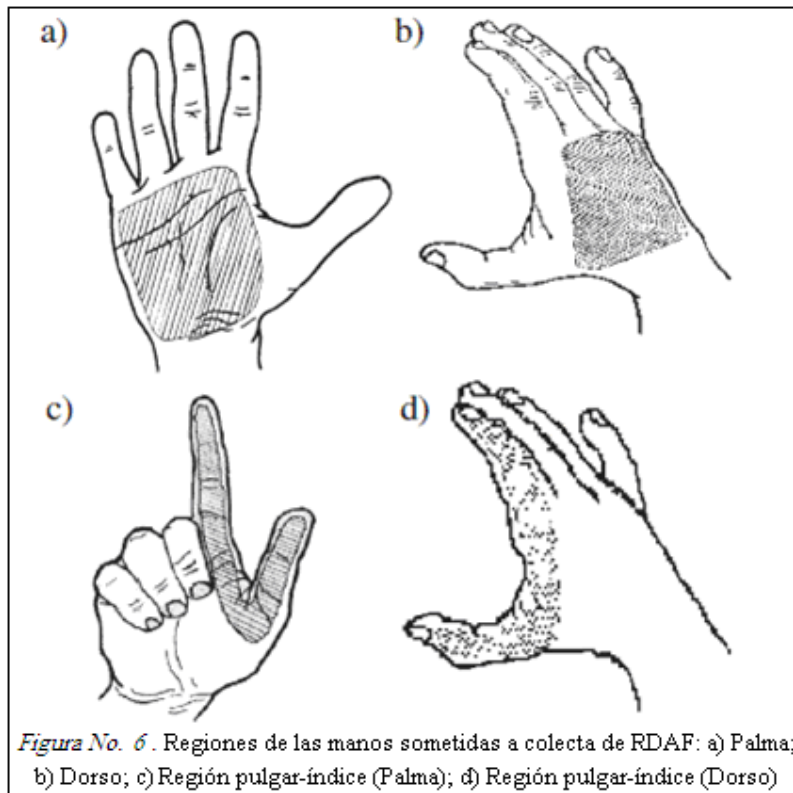
Se hace un molde sobre la mano y los residuos de disparo se adhieren a éste, dicho molde se analizará después para la búsqueda de residuos por disparo de arma de fuego (RDAF). Los materiales que se utilizan pueden ser: parafina, colodión y acetato de celulosa. El uso rutinario de estos materiales requiere de mucho tiempo, además de que permiten una posible contaminación externa. <sup>(140)</sup> Por lo tanto, este método no es empleado cuando se tiene una gran cantidad de casos. <sup>(85)</sup>



## 2. Frotamiento

Es la técnica más utilizada para la recolección de RDAF; en esta la muestra se toma por medio de un repetido frotamiento en el área de piel “apropiada” con cierto material, entre los materiales de amplio uso se tienen: hisopos de algodón, tela de algodón sin apresto, papel filtro, fibras de acrilán, algodón; estos materiales son humedecidos, con un disolvente apropiado, antes de tomar la muestra. El disolvente a usar se seleccionará dependiendo del método así como de los residuos que se desean coleccionar. Este método es simple, rápido y de fácil uso. En su artículo “Detection of Gunshot Residues on the Hands by Trace Element Analysis” Krishnan demostró que la cantidad colectada de RDAF difiere con la presión aplicada en la toma de muestra. <sup>(140, 223, 234)</sup>

Un frotamiento repetido incrementa la eficiencia de la extracción y puede transferir una mayor cantidad de RDAF presentes en la superficie de la piel, incluso en arrugas. En relación al área apropiada para tomar la muestra, en la figura 6, se muestran las zonas típicas de maculación en donde se recomienda tomar la muestra independientemente del método elegido. <sup>(138, 140)</sup>



Lloyd y King <sup>(121)</sup> reportaron un método por el cual se utilizan hisopos para recolectar los explosivos y los residuos de las armas de fuego, fueron extraídos y limpiados por EFS en los contenedores preparados para el uso de las muestras en el laboratorio. Se reporta una recuperación dentro del rango de 63-75 por ciento. Las partículas inorgánicas de los RDAF también se mantuvieron en el hisopo después de que habían sido extraídos los compuestos orgánicos, y posteriormente pudieron ser recuperados para su caracterización por MEB por sonicación en un disolvente orgánico seguida de filtración de membrana del extracto. Se reporta que este método reduce los posibles problemas de pérdida de muestra debido a la transferencia, y reduce al mínimo las posibilidades de contaminación cruzada.

### **3. Levantamiento con cinta adhesiva**

Este método es utilizado en la colecta de RDAF, para su análisis por Microscopia electrónica de barrido utilizando difracción de rayos X por dispersión de energía, aunque también se emplea para tomar muestras que se analizarán por Electroforesis Capilar. <sup>(57, 140, 152)</sup>

El levantamiento con cinta es el procedimiento más comúnmente utilizado para la recolección de los residuos inorgánicos procedentes de superficies de la piel <sup>(192)</sup>. También se ha aplicado a la toma de muestras de pelo <sup>(255)</sup> y otros medios <sup>(212,251)</sup>.

La recolección de partículas inorgánicas de RDAF del pelo ha sido reportada como importante debido a la longevidad de retención de partículas en comparación con las manos <sup>(211)</sup>. Se ha reportado que el levantamiento por cinta no es adecuado para la recolección de RDAF del pelo <sup>(211)</sup>. Sin embargo, Zeichner <sup>(254)</sup> informó que el levantamiento por cinta es un método aceptable para su uso en el pelo (tanto rizado como lacio) y no hubo diferencia significativa observada entre la toma de muestra con portamuestras de cinta o la combinación más complicada de peinado con hisopo y un paño húmedo con disolvente. Se reporta una máxima eficiencia a las 200-300 impregnaciones de muestra (para el muestreo de manos, la eficiencia máxima es de 60-120 impregnaciones).

### **4. Levantamiento por vacío**

Generalmente se utiliza para levantar residuos de la superficie de las prendas, los cuales, son extraídos después con un disolvente adecuado. La desventaja de este método es que sólo remueve una porción de las partículas. <sup>(140)</sup>

El aspirado de la muestra se utiliza principalmente para la recolección de RDAF de la ropa. Speers y colaboradores <sup>(218)</sup> informaron de la aplicación exitosa de una técnica de recolección por vacío para ambos residuos, orgánicos e inorgánicos, a partir de artículos de vestir. Los residuos fueron recolectados de la ropa después de sólo una descarga de arma de fuego.

## **5. Lavado**

Este método consiste en lavar las manos del sospechoso con aproximadamente 50 mL de agua o de ácido nítrico diluido. El lavado puede realizarse con una botella presionable de plástico o por sumergimiento de la mano dentro de una bolsa que contenga dicho líquido. <sup>(140, 234)</sup>

Se observó que el efecto de remoción de los residuos con agua o con ácido nítrico es de 80 y 95 por ciento respectivamente. La ventaja de este método radica en su simplicidad, el tiempo de muestreo es menor a un minuto, provee una mínima oportunidad de contaminación además de que una gran cantidad de líquido puede ser preparado y utilizado en un gran número de kits. <sup>(71)</sup>

## **6. Levantamiento con pegamento**

El levantamiento con pegamento se ha aplicado a la recolección de RDAF de las manos <sup>(10, 11)</sup>. Basu y Ferriss <sup>(10)</sup> informaron que el levantamiento con pegamento era una técnica muy útil para la recolección de RDAF de la superficie de las manos. Cuando se compara al levantamiento por cinta, el levantamiento con pegamento requiere menos toques sobre la superficie de la piel y se recoge menos basura, debido a que el pegamento es menos pegajoso que el levantamiento por cinta. Esto aumenta la velocidad de análisis por MEB. También, el pegamento no contiene elementos de altos números atómicos que puedan interferir con el análisis de partículas de RDAF por análisis de MEB.

En contradicción, DeGaetano y col. <sup>(51)</sup> informaron que el levantamiento con pegamento es un medio ineficaz de muestreo. Sin embargo, Basu y Ferriss <sup>(10)</sup> utilizaron un tipo diferente de plancheta para el levantamiento con pegamento, lo que potencialmente podría haber llevado a los diferentes resultados.

## **7. Recolección nasal**

Schwartz y col. <sup>(206)</sup> reportaron el desarrollo de una técnica para la recolección de partículas aéreas inorgánicas de RDAF en el moco nasal humano. Las muestras se recolectaron por respiración normal de la nariz a través de piezas de sustrato de 5 x 5. Se utilizó MEB-EDX para el análisis de la muestra. Se registraron partículas inorgánicas de RDAF en ocasiones mayores a 48 h después del disparo.

Este método de recolección debe ser considerado como prometedor, en términos de determinar si una persona ha estado en la proximidad de la descarga de un arma de fuego. Sin embargo, no puede tener valor en el intento de determinar si una persona realmente ha descargado un arma de fuego, porque se ha demostrado que a las partículas aéreas de RDAF les toma períodos relativamente largos de tiempo para asentarse <sup>(65)</sup>.

### **8. Recolección de RDAF a partir de cabello**

Las columnas de humo posteriores que se desprenden durante el disparo de un arma con frecuencia se extienden a la cara y la cabeza <sup>(130)</sup>, y se depositan RDAF potencialmente útiles en el cabello. Se han reportado una serie de métodos para la recolección de RDAF del cabello, como un método de peinado con hisopo y el levantamiento con cinta <sup>(255, 260)</sup>.

## **G. ANÁLISIS DEL DISPARO**

Generalmente cuando se detona o dispara un cartucho de un arma de fuego, una cantidad de vapores y partículas son expelidas alrededor del arma, a lo que se le conoce como residuos de la deflagración.

Los métodos empleados para determinar si un individuo detonó un arma de fuego, están basados en el análisis de dichos residuos, que generalmente suelen encontrarse en ropa, cara, manos e incluso pelo.

Los residuos de disparo de un arma de fuego pueden provenir del fulminante, de la mezcla de la carga de pólvora, de los lubricantes o bien de los metales que se encuentran alojados en el ánima del cañón, en la bala, encamisado de la bala y en la cubierta del casquillo. <sup>(136, 168)</sup>

La formación de los residuos se da por la ignición de la mezcla del fulminante, así los componentes tanto orgánicos como inorgánicos se unen al vapor y después se condensan en forma de partículas de diferentes tamaños y formas de entre las que predominan las esféricas. <sup>(222)</sup>

Al disparar un arma de fuego se producen dos conos de deflagración, uno anterior y otro posterior, ver figura 7, que contienen elementos que se consideran constantes, siendo los mencionados en el cuadro 3 los más comunes:



Cuadro No. 3. Elementos constantes en los conos de deflagración anterior y posterior

Elemento constante	Procedencia
Humo y gases	Proceden de los granos de pólvora que se hacen combustión completamente
Elementos de bario	Fulminante
Elementos de plomo	Bala
Elementos de antimonio	Fulminante
Elementos de cobre y acero	De la bala cuando tiene cubierta de ese material
Derivados nitrados	Carga de pólvora del cartucho

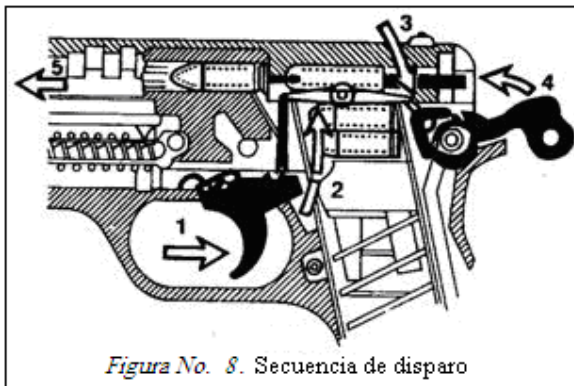


Figura No. 8. Secuencia de disparo

### 1. Secuencia de un disparo

Se muestra en la figura 8 y se explica con los siguientes pasos:

1) Con la primera falange del dedo índice, el tirador presiona la cola del disparador, el que comienza a girar sobre su propio eje. La palanca del disparador, al estar colocado el cargador, se desplaza hacia atrás y se eleva

hasta entrar en contacto con el extremo anterior de la placa del fiador.

2) La palanca del fiador ejecuta un movimiento de balancín, se eleva en su extremo anterior y desciende en su extremo posterior, donde posee un resalte, que entra en contacto con otro resalte del fiador y lo desplaza su eje, hacia abajo, haciéndole zafar sobre la primera muesca del martillo.

3) El martillo, por la fuerza de su resorte, golpea violentamente en la parte trasera del percutor, que está dentro del hueco del macizo central, y venciendo la resistencia del resorte lo desplaza hacia adelante para que impacte con fuerza contra la cápsula fulminante del cartucho. <sup>(168)</sup>

4) La carga fulminante, a una velocidad infinitesimal, se incendia, y a través de los oídos del cartucho, incendia la carga de la pólvora, la que instantáneamente comienza a producir gases de enorme volumen y gran energía que se expande en todas direcciones creando los conos de deflagración anterior y posterior. Siendo la unión del proyectil con el cartucho



(gollete) la parte más débil (tiene una fuerza de apretado 10 a 40 kg), los gases, presionando sobre el culote de la bala, la impulsa a gran velocidad y con gran fuerza al interior del cañón. El proyectil es ligeramente superior en calibre al anima del cañón, lo que motiva que su paso sea forzado, y por efecto del estriado adquiere un movimiento de rotación sobre su eje longitudinal, que lo acompaña durante toda la trayectoria. La pólvora continúa quemándose y acompaña al proyectil hasta que el mismo abandona el cañón, luego, cuando está en contacto con la atmósfera, provoca el clásico estampido y una lengua de fuego, ver figura 9. Se genera la impregnación de las partículas en manos, cara, pelo o ropa de quien disparó el arma. <sup>(136, 140)</sup>

5) Parte de los gases ejerce también presión sobre el culote del cartucho, originando con ello que se venza la resistencia del resorte recuperador, y la corredera se desplace hacia atrás; al hacerlo, el extractor que está fijado en ella arrastra la vaina servida, que a medio camino golpea con el culote contra el eyector y sale al exterior por la ventana de expulsión.

## **H. RESIDUOS DE DISPARO CON ARMA DE FUEGO (RDAF)**

Cuando se acciona un arma de fuego, se produce una nube de gases, la cual se divide en un cono de deflagración anterior y otro posterior consistente en humo, gases y corpúsculos de pólvora incombustos, que se depositan en objetos cercanos, esto es, pueden encontrarse en la persona que disparó el arma o en el objetivo.

A estas partículas se les conoce colectivamente con el nombre de “residuos generados por disparo con arma de fuego (RDAF)” o “residuos por descarga de casquillo”. Dichas partículas son muy pequeñas, presentan diferentes tamaños y formas, siendo la más común la forma esférica. <sup>(109, 140, 168)</sup>

Los residuos de pólvora, que también puede ser conocido como residuos de descarga del cartucho (RDC) o residuos de descarga de armas de fuego (RDAF) son partículas producidas durante la descarga de un arma de fuego. Cuando ocurre el disparo de un cartucho de un arma de fuego, ambos productos de combustión, del pistón y el propelente se darán a conocer al mismo tiempo. <sup>(243)</sup>

Los residuos por arma de fuego se componen de la carga de pólvora propelente quemada y parcialmente quemada, las partículas del pistón de la munición, el humo, grasa, lubricantes, y los metales del cartucho, así como los componentes químicos del arma en sí. <sup>(151,192)</sup> Los compuestos orgánicos provienen principalmente del propelente y lubricantes del arma de fuego, tomando la forma de las partículas de pólvora quemadas y parcialmente quemadas, algunos productos de su transformación, y los hidrocarburos. Residuos inorgánicos tales como nitratos, nitritos, y las partículas metálicas se originan a partir del pistón y el propelente así como de la cubierta del cartucho, la camisa de proyectil o su núcleo y del casquillo en sí. <sup>(24)</sup> Estos materiales de combustión procedente el iniciador, pólvora, y otras fuentes que escapan de las aberturas de las armas y materiales vaporizados solidifican en partículas. Estas partículas suelen ser de tamaños que van desde 0,5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$  de diámetro, <sup>(243)</sup> aunque se han informado de tamaños de hasta 100  $\mu\text{m}$ . <sup>(209)</sup>

En relación al cono de deflagración del que proceden, pueden distinguirse dos tipos de residuos:

### **1 Residuos anteriores**

El proceso de combustión relacionado a la descarga de un arma de fuego no es completamente total y como consecuencia, alguna parte de la pólvora, que no es consumida, así como metales provenientes de la bala, son expandidos por el cañón y expulsados por la boca del arma. Se les denomina anteriores (*downrange residues*) debido a que siguen la trayectoria de la bala. <sup>(109)</sup>

Entre los elementos que acompañan al proyectil, en el cono anterior de deflagración, se puede hacer mención de: humo, gases, llama, nitritos y nitratos, y metales como Plomo, Bario y Antimonio. <sup>(198)</sup>

Si la distancia a la que se realizó el disparo no es muy grande, dichos residuos pueden depositarse en la piel y ropa de la persona que recibe el disparo. Es por esto que, si son debidamente identificados e interpretados, proveen una gran ayuda en cuanto a la reconstrucción de los hechos ocurridos al momento del disparo, específicamente en relación a estimar distancias de disparo. <sup>(136, 168)</sup> En el cuadro 4, se enlistan los elementos comunes en el cono de deflagración anterior. <sup>(140, 222)</sup>

*Cuadro No. 4. Elementos constantes en el cono de deflagración anterior*

<b>Elemento constante</b>	<b>Procedencia</b>
Bala o proyectil.	Componente del cartucho que sale disparado a gran velocidad, impulsado por la fuerza de los gases, originados por la deflagración de la carga de pólvora del cartucho.
Humo y gases.	Deflagración de la carga de pólvora del cartucho. Específicamente de los granos de pólvora que logran su completa combustión.
Fogonazo o llama.	Gases sobrecalentados procedentes de la deflagración de la carga de pólvora del cartucho.
Nitrato de potasio.	Deflagración de la carga de pólvora del cartucho.
Nitrato de potasio y sodio.	Deflagración de la carga de pólvora del cartucho.
Derivados nitrados.	Deflagración de la carga de pólvora del cartucho.
Elementos de Bario.	Fulminante del cartucho.
Elementos de Plomo.	Proyectil o bala.
Elementos de Antimonio.	Fulminante.
Elementos de cobre.	Bala cuando está cubierta con camisa del mismo material.
Elementos de acero.	Bala cuando está cubierta con camisa del mismo material.

## **2. Residuos posteriores**

Al ser percutida un arma de fuego, la mayoría de los residuos relacionados a la descarga son expelidos por la boca del cañón, sin embargo, una pequeña cantidad son eyectados por la parte posterior del arma, en el caso del revólver, por la pequeña hendidura entre el cilindro y la parte trasera del cañón y en las pistolas semiautomáticas al eyectar los cartuchos percutidos.



A estos residuos se les conoce como residuos posteriores (uprange residues). Los elementos constantes en el cono de deflagración posterior se mencionan en el cuadro 5. <sup>(109, 140, 222)</sup>

*Cuadro No. 5. Elementos constantes en el cono de deflagración posterior*

<b>Elemento constante</b>	<b>Procedencia</b>
Nitrato de potasio.	Deflagración de la carga de pólvora del cartucho.
Nitrato de potasio y Bario.	Deflagración de la carga de pólvora del cartucho.
Derivados nitrados.	Deflagración de la carga de pólvora del cartucho.
Elementos de Bario.	Fulminante del cartucho.
Elementos de Plomo.	Proyectil o bala, sin camisa de cobre o acero.
Elementos de Antimonio.	Fulminante del cartucho.
Elementos de cobre.	Bala cuando está cubierta con camisa del mismo material.
Elementos de acero.	Bala cuando está cubierta con camisa del mismo material.

Estos residuos suelen depositarse en superficies cercanas al arma, incluyendo las manos, rostro, cabello y ropa del individuo que realizó el disparo. <sup>(136)</sup>

En conjunto, estos residuos, se dividen por su naturaleza química en: residuos orgánicos e inorgánicos. Usualmente, en los laboratorios de Química Forense, se considera más significativa la búsqueda de residuos inorgánicos, ver cuadro 6. <sup>(109, 222)</sup>

*Cuadro No. 6. Componentes y residuos provenientes del cartucho*

Parte del cartucho	Función	Componente	Residuos inorgánicos	Residuos orgánicos
Iniciador	Explosivo iniciador	Estifnato de Plomo, azida de Plomo, fulminato de mercurio	Plomo, mercurio	
	Agentes oxidantes	Nitrato de Bario, peróxido de Bario, nitrato de Plomo, peróxido de Plomo	Bario, Plomo y Antimonio	
	Combustible	Sulfuro de Antimonio, tiocianato de Plomo, aluminio, magnesio, zirconio, titanio.	Plomo, aluminio, zirconio, magnesio, titanio	
	Sensibilizador	Tetranitrato de pentaeritrol, trinitrotolueno, tetril		2, 4, 6-Trinitrotolueno, tetranitrato de pentaeritrol
Pólvora sin humo	Pólvora	Nitrocelulosa, nitroglicerina, nitroguanidina		Nitrocelulosa, nitroglicerina, nitroguanidina
	Plastificadores	Triacetato de glicerilo, dimetil ftalato, dietil ftalato, dibutil ftalato		Triacetina, dimetil ftalato, dietil ftalato, dibutil ftalato
	Estabilizadores	Difenilamina, centralitas, resorcinol		Difenilamina, Metil centralita, etil centralita, 2-Nitrodifenilamina, 4- Nitrodifenilamina, N-Nitrosodifenilamina, resorcinol.
	Inhibidores de la flama	Dinitrotolueno, nitroguanidina		2,3-dinitrotolueno, 2,4-dinitrotolueno, 2,6-dinitrotolueno
	Lubricantes	Grafito		
Bala	Proyectil	Plomo, latón, cobre, bronce, aluminio, hierro, cuproniquel, acero, aluminio	Plomo, hierro, níquel, aluminio, cobre, bronce	
Casco	Protección y sostén	Latón (Cobre y zinc), acero latonado y aluminio	Cobre, zinc, aluminio	

### **3. Propiedades fisicoquímicas de Antimonio, Bario y Plomo**

- **Antimonio (Sb).** El Antimonio es un elemento químico de número atómico 51 representado por el símbolo Sb (del latín stibium), tiene un peso atómico de 121.75 g/mol, punto de fusión de 630.63 ° C, punto de ebullición 1587 ° C. <sup>(20)</sup> Este elemento semimetálico tiene cuatro formas alotrópicas y su forma estable es un metal blanco azulado. <sup>(140, 168)</sup>

El Antimonio se encuentra en la naturaleza en numerosos minerales y es posible encontrarlo libre, normalmente, en forma de sulfuros; la principal fuente de Antimonio es la antimonita (también llamada estibina),  $Sb_2S_3$ . El Antimonio metálico no se altera al aire; calentando por encima de su punto de fusión arde con luz blanco-azulada formando óxido de antimonio (III)  $Sb_2O_3$ . Con los halógenos reacciona muy vigorosamente, incluso a temperatura ambiente con fenómenos luminosos. Es un pobre conductor de la electricidad y del calor. El ácido clorhídrico lo disuelve lentamente, con desprendimiento de hidrógeno, índice de su carácter metálico; también en ácido sulfúrico, nítrico y fosfórico y en agua regia a altas temperaturas. <sup>(91, 109, 136)</sup>

Gran parte se emplea en la tecnología de semiconductores, en la fabricación de detectores infrarrojos, para incrementar la dureza del Plomo: baterías, aleaciones antifricción, metal de tipo imprenta, armas pequeñas, balas trazadoras, revestimiento de cables y como óxidos (para esmaltes, pigmentos, vidrios, materias plásticas y productos químicos anti inflamables). <sup>(222)</sup>

- **Bario (Ba).** Elemento químico con número atómico 56, peso atómico de 137.33 g/mol, valencia dos, punto de fusión  $714^\circ C$ , punto de ebullición  $1640^\circ C$ , presenta siete isótopos:  $Ba^{138}$  (71.66 por ciento),  $Ba^{137}$  (11.32 por ciento),  $Ba^{136}$  (7.81 por ciento),  $Ba^{135}$  (6.59 por ciento)  $Ba^{134}$  (2.42 por ciento),  $Ba^{132}$  (0.097 por ciento) y  $Ba^{130}$  (0.101 por ciento).

El Bario ocupa el decimoctavo lugar en abundancia en la corteza terrestre, en un porcentaje de 0.04, valor intermedio entre el calcio y el estroncio. <sup>(222)</sup>

- **Plomo (Pb)** El Plomo es un elemento químico cuyo símbolo es Pb (del latín plumbum) y su número atómico es 82. Metal pesado de densidad relativa o gravedad específica 11.4 a  $16^\circ C$ , de color azulado, que se empaña para adquirir un color gris mate, flexible, inelástico; punto de fusión  $327.4^\circ C$ , punto de ebullición  $1740^\circ C$ . Las valencias químicas normales son 2 y 4. <sup>(168)</sup>

Es relativamente resistente al ataque de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, aunque se disuelve con lentitud en ácido nítrico y ante la presencia de bases nitrogenadas. El Plomo es anfótero, ya que forma sales de Plomo de los ácidos, así como sales metálicas del ácido plúmbico. Tiene la capacidad de formar muchas sales, óxidos y compuestos organometálicos. <sup>(198, 222)</sup>

El Plomo es uno de los metales que, desde la antigüedad, se ha conocido y empleado por dos razones principales, por su abundancia en la naturaleza, así como por su facilidad de fundirse. Suponen que Midácritas fue el primero que lo llevó a Grecia; Plinio afirmó que en la antigüedad se escribía en láminas u hojas de Plomo y algunos autores aseguran haber hallado muchos volúmenes de Plomo en los cementerios romanos y en las catacumbas de los mártires. <sup>(109, 169)</sup>

Se emplea para la construcción de tanques, contenedores y otros equipos de almacenamiento de gases y líquidos corrosivos usados en la manufactura de ácido sulfúrico, transporte de petróleo refinado, pigmentos de pinturas, en cerámica, plásticos, dispositivos electrónicos, soldaduras, entre otras cosas. <sup>(222)</sup>

La importancia de estos elementos en el contexto radica en que tanto el Antimonio, Bario y Plomo forman parte de las mezclas iniciadoras, fulminantes, propelentes así como de la misma bala o proyectil. <sup>(91, 136, 168)</sup>

#### **4. Compuestos orgánicos presentes en los RDAF**

Los compuestos orgánicos se encuentran predominantemente en la pólvora y la mezcla iniciadora, pero también se pueden originar a partir de cada parte de la munición utilizada. <sup>(146)</sup>

El cuadro 7 contiene una lista de los compuestos orgánicos que pueden contribuir a la composición de orgánica de los RDAF (RODAF).

*Cuadro No. 7. Compuestos orgánicos que pueden contribuir a los residuos de disparo* (22, 33, 84, 88, 116, 129, 133, 146, 162, 163, 239, 248, 249)

<b>Compuesto</b>	<b>Fuente del Compuesto</b>
2,3-dinitrotolueno (2,3-DNT)	Pólvora
2,4,6-trinitrotolueno (TNT)	Pólvora / mezcla iniciadora
2,4-dinitrodifenilamina (2,4-DFA)	Pólvora
2,4-dinitrotolueno (2,4-DNT)	Pólvora
2,6-dinitrotolueno (2,6-DNT)	Pólvora
2-nitrodifenilamina (2-NDFA)	Pólvora
4-nitrodifenilamina (4-NDPA)	Pólvora
Ácido picrico	Pólvora
Akaridte II (AKII)	Pólvora
Alcanfor	Pólvora
Alginato de sodio	Mezcla iniciadora
Almidón	Pólvora
Butilftalato	Pólvora
Butylcentralite (N,N-Dibutylcarbanilide)	Pólvora
Carbanilida	Pólvora
Carbazol	Pólvora
Carbón vegetal (carbón mayor)	Pólvora negra
Cemento de caucho	Mezcla iniciadora
Cresol	Pólvora
Dextrina	Mezcla de iniciadores
Diazodinitrofenol	Mezcla de iniciadores
Diazonitrophenol	Mezcla de iniciadores
Dietil ftalato	Pólvora
Difenilamina (DFA)	Pólvora
Dimetil ftalato	Pólvora
Dimetilsebacato	Pólvora
Dinitrocresol	Pólvora
Etilcentralite (N, N-Dietilcarbanilida)	Pólvora
Etil ftalato	Pólvora
Etilenglicol dinitrato	Pólvora
Ftalato de dibutilo	Pólvora
Ftalato de metilo	Pólvora
Goma arábica	Mezcla iniciadora
Goma karaya	Mezcla iniciadora
Goma tragacanto	Mezcla iniciadora
Metilcelulosa	Pólvora
Metilcentralite (N, N-Dimetilcarbanilida)	Pólvora
Nitrocelulosa (NC)	Pólvora / mezcla iniciadora
Nitroglicerina (NG)	Pólvora / mezcla iniciadora
Nitroguanidina	Pólvora
Nitrotolueno	Pólvora
N-nitrosodifenilamina (N-NDFA)	Pólvora
RDX (ciclonita)	Pólvora
Resorcinol	Pólvora
Tetraceno	Pólvora / mezcla iniciadora
Tetranitrato de pentaeritritol (TNPE)	Pólvora / mezcla iniciadora
Tetril	Pólvora / mezcla iniciadora
Triacetina	Pólvora

Esta lista no es exhaustiva. Algunas de las sustancias presentes pueden ser ahora obsoletas de producción, pero se incluyen como munición obsoleta pues todavía pueden estar en circulación.

El tipo de propulsor original utilizado en las armas de fuego era la pólvora negra. La primera receta europea registrada de pólvora negra fue producida por Roger Bacon en 1250 <sup>(243)</sup>. La pólvora negra se compone típicamente de 75 por ciento nitrato de potasio (salitre), 15 por ciento de azufre, y 10 por ciento de carbón (combustible) <sup>(146, 239)</sup>. Hoy en día casi nunca se utiliza la pólvora negra como propelente de un arma de fuego, sin embargo, todavía se pueden encontrar, por lo general relacionado con las personas que participan en recreaciones de operaciones militares.

Las pólvoras sin humo desde hace mucho han reemplazado la pólvora negra como el propulsor principal utilizado en las armas de fuego. Las pólvoras de base individual son hechas en torno a nitrocelulosa (NC) como un explosivo, mientras que las pólvoras de doble de base contienen NC y nitroglicerina (NG), éste último compuesto aumenta el potencial de energía de una pólvora. En las pólvoras de base triple, una porción de NC y NG se sustituye por nitroguanidina <sup>(146)</sup>.

Todas las pólvoras sin humo, además de los ingredientes explosivos, contienen una serie de aditivos, incluyendo estabilizantes, plastificantes, inhibidores de luz, refrigerantes, moderadores, lubricantes superficiales y aditivos anti-desgaste. Una pólvora particular contendrá uno o más de estos aditivos, dependiendo de su uso previsto <sup>(46, 53, 58, 84, 116, 133, 146)</sup>.

## **5. Compuestos inorgánicos presentes en los RDAF**

Los componentes inorgánicos derivan predominantemente de las mezclas iniciadoras. El tipo particular de iniciador utilizado en un cartucho generará materiales de interés debido a las variaciones en la formulación de la composición a partir de un fabricante a otro. La historia de desarrollo de formulación de los iniciadores se puede encontrar en cualquier parte <sup>(243)</sup>. El primer ejemplo de una formulación “moderna” de iniciador se produjo en 1921, que contiene estifnato de Plomo, nitrato de Bario y trisulfato de Antimonio <sup>(243)</sup>.

La principal novedad más reciente en la fabricación de iniciadores ha sido la introducción de numerosos tipos de Plomo (Pb) e iniciadores libres de metales pesados. Estos tipos de iniciadores se han producido en respuesta a la creciente preocupación por los problemas de salud relacionados con la contaminación en el aire y la exposición a altos niveles de metales pesados, tales como los encontrados en las mezclas “modernas” de iniciadores <sup>(141)</sup>. En la actualidad existe un gran número de fabricantes que producen municiones completamente libres de Plomo <sup>(227)</sup>, mientras que otros producen cartuchos con iniciadores libres de Plomo, pero balas que contienen Plomo. Los compuestos usados en iniciadores sin Plomo difieren de un fabricante a otro <sup>(141)</sup>.

Otros constituyentes inorgánicos pueden originarse a partir de la vaina del cartucho, el pistón, la bala (incluyendo el recubrimiento), y el cañón del arma de fuego <sup>(247)</sup>. El cuadro 8 contiene una lista de compuestos inorgánicos que pueden contribuir a la composición de inorgánica de RDAF.

*Cuadro No. 8. Compuestos inorgánicos que pueden contribuir a residuos de disparo de arma de fuego* <sup>(12, 22, 83, 87, 165, 173, 238, 242, 247)</sup>

<b>Compuesto</b>	<b>Fuente del Compuesto</b>
Acero	Núcleo de la bala / Vaina
Aluminio	Iniciador / vaina
Antimonio	Vaina / bala
Arsénico	Vaina
Azida de Plomo	Mezcla iniciadora
Azufre	Mezcla iniciadora / Pólvora negra
Azul de Prusia	Mezcla iniciadora
Bismuto	Vaina
Boro	Mezcla iniciadora
Bronce	Bala
Carbonato de calcio	Pólvora
Clorato de potasio	Mezcla iniciadora
Cobre	Cubierta de la bala/ copela del pistón / vaina
Cromo	Bala
Cuproníquel	Cubierta de la bala
Dióxido de Plomo	Mezcla iniciadora
Estaño	Mezcla iniciadora
Estifnato de Plomo	Mezcla iniciadora
Fósforo	Vaina
Fulminato de Mercurio	Mezcla iniciadora
Hierro	Óxido dentro del cañón y la bala
Latón	Vaina
Latón amarillo	Cubierta de la bala / Vaina
Latón rojo	Recubrimiento de la bala
Magnesio	Mezcla iniciadora
Mercurio	Mezcla iniciadora
Níquel	Vaina
Nitrato de Bario	Mezcla iniciadora / pólvora
Nitrato de estroncio	Mezcla iniciadora
Nitrato de Plomo	Mezcla iniciadora
Nitrato de potasio	Pólvora / Mezcla iniciadora
Nitrato de sodio	Mezcla iniciadora
Nitratos	Pólvora negra
Oro	Mezcla iniciadora
Peróxido de Bario	Mezcla iniciadora
Peróxido de Plomo	Mezcla iniciadora
Peróxido de zinc	Mezcla iniciadora
Plomo	Bala
Siliciuro de calcio	Mezcla iniciadora
Silicon	Mezcla iniciadora
Sulfato de sodio	Pólvora
Sulfito de Antimonio	Mezcla iniciadora
Sulfuro de aluminio	Mezcla iniciadora
Sulfuro de Antimonio	Mezcla iniciadora
Tiocianato de cobre	Mezcla iniciadora
Tiocianato de Plomo	Mezcla iniciadora
Titanio	Mezcla iniciadora / Mezcla iniciadora sin Plomo
Trisulfuro de Antimonio	Mezcla iniciadora
Tungsteno	Bala
Vidrio molido	Mezcla iniciadora
Zinc	Copela de iniciador
Zirconio	Mezcla iniciadora

Esta lista no es exhaustiva. Algunas de las sustancias presentes hoy pueden ser obsoletas de producción, pero pueden continuar en circulación.

## **6. La formación de partículas inorgánicas de RDAF**

Las partículas de residuos por uso de arma de fuego se forman durante su descarga. A medida que el percutor golpea el pistón, la mezcla iniciadora del pistón se enciende, se crea un ambiente de aumento rápido de temperatura y presión dentro del cartucho. Este aumento de temperatura funde la mezcla iniciadora y dentro de unos pocos milisegundos se exceden los puntos de vaporización de Plomo (Pb), Bario (Ba) y Antimonio (Sb) (Pb 1620 ° C, Ba 1140 ° C, Sb 1380 ° C). Los efectos de la sobresaturación de las partículas vaporizadas condensan de nuevo sobre la superficie en forma de gotas muy pequeñas. Ha habido indicios de que las partículas inorgánicas de los RDAF se forman de materiales originarios exclusivamente de la mezcla iniciadora del pistón, incluso antes de que la pólvora se incendie <sup>(9)</sup>.

A medida que la mezcla iniciadora enciende la pólvora, se produce un segundo incremento rápido de la presión y la temperatura y la bala es expulsada del cañón del arma de fuego. Durante este proceso, las partículas que intervienen son sometidas a temperaturas y presiones extremas, seguido por un enfriamiento rápido. Estas partículas forman muy pequeñas gotas de líquido, que posteriormente se solidifican <sup>(9)</sup>.

Wolten y Nesbitt <sup>(249)</sup> sugirieron que las partículas de RDAF formadas a partir de sustancias inorgánicas se pueden dividir en dos categorías, “partículas del iniciador” y “partículas de la bala”. Se ha demostrado que las partículas del iniciador contienen óxidos, sulfuros y sales que contienen el anión oxígeno (oxisales), tales como el meta-antimoniato de Bario y el sulfato básico de Plomo (lanarkita). Se reporta que los ingredientes del iniciador son inicialmente compuestos y por lo tanto no se puede esperar que se reduzca a los elementos en el entorno de oxidación de la ignición del pistón iniciador. Las partículas elementales, por tanto, se originan a partir de materiales de la bala <sup>(249)</sup>.



Además, Basu <sup>(9)</sup> dividió las partículas inorgánicas de los RDAF procedentes de la mezcla iniciadora (hechos con una mezcla de estifnato de Plomo, nitrato de Bario y trisulfato de Antimonio) en tres categorías mostradas en el cuadro 9, formados cada uno de manera diferente, dependiendo de cómo interactúan durante la descarga de armas de fuego. Las categorías II y III son partículas de mayor tamaño que se cree que viajan más lento a través de la parte frontal de la pólvora encendida y por tanto se someten a un segundo incremento mayor en la presión y temperatura. Esto hace que estas partículas pasen a través de varios estados metaestables debido a la ebullición, el fragmentado, o el ataque químico hasta que alcance una nueva forma estable <sup>(9)</sup>.

*Cuadro No 9. Tipos de partículas de residuos inorgánicos de la mezcla iniciadora propuesto por Basu <sup>(9)</sup>.*

<b>Categoría de partícula</b>	<b>Mecanismo de formación</b>
I	Este tipo se encuentra más comúnmente en las manos de una persona que previamente ha descargado un arma de fuego. Son pequeñas partículas esféricas que pueden tener pequeños nódulos o protuberancias en su superficie. Los nódulos son generalmente de única composición elemental, que puede originarse de la mezcla iniciadora o de la bala y puede ser no específica (si no contiene Pb, Ba, o Sb). Se cree que los nódulos son capturados por la masa de la partícula principal cuando se produce un grado de enfriamiento y la partícula está solidificando. El cuerpo principal de estas partículas contiene una mezcla uniforme y concurrente de Pb, Ba, y Sb. Los tamaños varían desde 2 µm a 10 µm de diámetro. Generalmente se forma un sólido con ningún espacio en el núcleo. Estas partículas son homogéneas probablemente y debido a la agitación térmica y el movimiento browniano. Las partículas se forman antes de la ignición de la pólvora y, debido a su tamaño más pequeño, viajan a través del frente de detonación propolente encendido mucho más rápido que las partículas más grandes que salen afectadas. Representan el 68 por ciento del total de residuos de pólvora en las manos de un tirador.
II	Representan el 25 por ciento de todas las partículas que se encuentran. No son homogéneas y tienen una distribución discontinua de Pb, Ba, y Sb. La heterogeneidad producida por una distribución final irregular de Plomo, Bario y Antimonio se refleja en la manera en que la partícula crece. Las partículas suelen tener cavidades de aire centrales, lo que sugiere que han sido sometidas a alguna forma de alteración durante la formación, lo que explica la distribución elemental.
III	La menos frecuente. Se componen de una masa de Pb, que rodea un núcleo homogéneo de Ba y Sb. Se cree que el núcleo Ba y Sb se encuentra en el proceso de solidificación cuando captura vapores de Pb a partir de residuos quemados y el grabado de la bala (causado por el viaje de la bala por el estriado del cañón). El revestimiento de Plomo también puede adquirir un aspecto de naranja pelada en ciertas condiciones.

Burnett <sup>(25)</sup> sugirió una razón alternativa para la formación de partículas inorgánicas irregulares de los RDAF (categoría Basu tipo II), informa sobre la observación de estas partículas aun siendo fundidas tras el impacto sobre el objetivo del disparo. Se observan estas mismas partículas salpicadas o aplanadas sobre el objetivo de impacto, lo que causa la modificación a veces drástica de su forma esférica. Esto ocurrió especialmente en disparos donde apuntan a distancias entre 20 y 30 cm (también se observó entre 10 - 70 cm). Las partículas más grandes (de diámetro mayor a 2  $\mu\text{m}$ ), que entran en contacto con un objetivo a 40 cm del cañón a menudo se funden en el impacto (utilizando una pistola 9 mm semiautomática). A distancias mayores de 50 cm, se ha demostrado que las partículas pueden romperse o se adhieren a la superficie del blanco <sup>(25)</sup>.

## **7. Fuentes ambientales de partículas similares a RDAF y su influencia en la clasificación y análisis de los RDAF**

### ***Fuentes ambientales de partículas similares a RDAF***

La posibilidad de que pueda haber otras fuentes de partículas similares a RDAF es muy importante. Si se descubriera que cualquier otro proceso o actividad puede producir partículas con las características morfológicas y / o de composición indistinguibles a los de los RDAF, entonces el peso de las partículas tales como prueba forense se reduciría considerablemente.

El análisis de RDAF con técnicas de análisis instrumental tales como el AAN o la EAA no tiene en cuenta la morfología de las partículas individuales que se analiza y por lo tanto la posibilidad de resultados falsos positivos es mucho mayor. Los tres elementos más comúnmente analizados utilizando estas técnicas son Pb, Ba, y Sb, que pueden ser recolectados a partir de un sinnúmero de fuentes ambientales, las partículas de Pb se pueden encontrar en las emisiones de gasolina con Plomo, materiales de plomería, placas de la batería, soldadura, vidrio y pinturas. El Sb se encuentra en varias aleaciones, a menudo hechas con Pb, y sus óxidos se utilizan como un retardante del fuego en fibras de algodón y poliéster. El Ba se encuentra en la pintura, grasa de automóvil, y el sulfato de Bario del papel <sup>(192)</sup>.

La aplicación de la MEB y los detectores de rayos X permiten determinar la morfología y la composición elemental de las partículas individuales. Wolten y col. <sup>(248)</sup> produjeron una lista de los tipos de partículas que se consideraban únicos (característicos) y consistentes de partículas inorgánicas de RDAF, en base a la composición de sus partículas, su tamaño y morfología. Ver cuadro 10. En la mayoría de los casos, 70-100 por ciento de las partículas analizadas fueron esféricas, con superficies lisas o difusas, escamosa o cubierto con pequeñas esferas. Las partículas restantes (rara vez supera el 30 por ciento, dependiendo de la munición) tenían morfologías irregulares. La gran mayoría de las partículas tenían un diámetro inferior a 5  $\mu\text{m}$ .

*Cuadro No 10. Clasificación de partículas inorgánicas de RDAF <sup>(248)</sup>.*

<b>Único</b>	<b>Característico</b>
Pb, Sb, Ba	Pb, Sb
Ba, Ca, Si con trazas de S	Pb, Ba
Sb, Ba	Pb Ba si el S está ausente o sólo en concentraciones traza

Las partículas antes mencionadas también pueden contener los siguientes: Si, Ca, Al, Cu, Fe, S, P (raro), Zn (sólo si Cu > Zn), Ni (rara y sólo con Cu y Zn), KCl y Sn (en las municiones obsoletas).

Un sinnúmero de estudios publicados han investigado si las partículas inorgánicas de RDAF de tales composiciones son, de hecho, únicamente provenientes de la descarga de un arma de fuego, o no.

Wolten y col. <sup>(246)</sup> llevaron a cabo el análisis por MEB-EDX en muestras tomadas de las manos de personas que trabajan en áreas que fueron consideradas como posibles fuentes de partículas similares a RDAF. Las áreas con mayor potencial para la producción de partículas similares a RDAF fueron descritas como las ocupaciones críticas. Estas fueron compuestas de operaciones industriales y comerciales que implican metales o compuestos de Pb, Ba, y Sb. Los sectores que involucran fusión y / o vaporización de tales elementos eran de particular interés.

Una visión general de sus resultados se presenta en el cuadro 11.

*Cuadro No 11. Resultados de investigaciones de fuentes ambientales de partículas similares a RDAF* <sup>(245)</sup>.

<b>Vocación / Actividad</b>	<b>Resultados</b>
Pistolas de clavos	Dos partículas similares a partículas de RDAF se encontraron en las muestras de estudios de una marca pistola de clavos (Remington), las cuales eran pequeñas partículas esféricas que contienen Ba, Pb, Zn, y Cu. Fue sólo la abundancia de partículas grandes que no tenían similitud con RDAF, lo que llevó a la determinación de que la muestra no tenía RDAF. Se encontraron trece partículas de conformidad con las partículas de RDAF en las muestras recogidas de los cartuchos de marca Omark. Una composición típica de estas partículas era de Cu y Zn (3:1) con Pb, Fe, y Ba (mayor) y Si, K, Cu, Ca, y Zn (menor). Una vez más, sólo fue la abundancia de partículas sin similitud a RDAF las que se consideraron para determinar que las muestras no se trataban de RDAF.
Pistolas de salva	No se encontraron partículas similares a RDAF en estas muestras. Se observó Sb pero no había presente Pb o Ba. Se observaron ambas morfologías, tanto cristalinas (Sb, S [mayores] Cl y P [menores]) como esféricas (Cl, Ca y P; y Ca, P, Zn y K [mayores] Sb, Cl y S [menores]).
Cartucho de fogeo (sin bala)	No se encontraron partículas de RDAF con dos tipos de cartuchos de fogeo: Winchester .22 con pólvora negra y Winchester Western 0.38 con pólvora sin humo.
Fundición de Plomo	Se encontraron partículas de Pb y Sb en las muestras, el 50 por ciento fueron esféricas y el 50 por ciento irregulares (se determinó que no era conforme a la distribución en los RDAF). Ninguna de las muestras se determinó como RDAF.
Mecánica de frenos automotrices	Se encontraron dos partículas conforme a RDAF (Pb y Bario con otro elemento, asociados con RDAF). La primera contenía Fe, Cu, S, Si, Ba y Pb. La segunda, Pb, Fe, Cu, Si, Ba, y Cl. Sin embargo, se determinó que las proporciones de los elementos no pertenecían a RDAF y las partículas fueron descartadas.
Ensambladores de baterías de Plomo y ácido	Se encontraron partículas conforme a RDAF. Estas incluyen lo siguiente: 1. Pb y Sb. 2. Pb, Sb, Fe, Si, Zn. 3. Pb, Ca, Ba, Fe, y Zn. 4. Pb, Fe, y Ba. 5. Pb, Cu, Si y Zn. 6. Pb, Ca, Ba, Fe, y Zn. Sin embargo, teniendo en cuenta todas las partículas presentes, las muestras fueron descartadas como RDAF. La distribución del tamaño de las partículas también se consideró incompatible con las muestras de RDAF.
Mecánica automotriz, instaladores de mofles o escapes y Plomo ambiental	No se encontró ninguna partícula relacionada a RDAF.

\*RDAF: Residuos por disparo de arma de fuego

Se observó la posibilidad de que en algunas de las áreas investigadas se crearan partículas que eran similares en estructuras morfológicas y en composición inorgánica a los RDAF. Se informó que tales partículas se clasificarían como indicativas de RDAF utilizando el sistema “formal” de clasificación presentado en el informe Aeroespacial <sup>(248)</sup>. Estas partículas se observaron en los residuos de muestras recolectadas de pistolas de clavos. Se concluyó que las partículas individuales deben ser consideradas dentro del contexto de todas las otras partículas presentes en la muestra en la que se encuentran, si se desea minimizar el potencial de una mala interpretación. La ocupación de la persona de la cual se toma una muestra es considerada también como potencialmente relevante para la interpretación de la muestra <sup>(246)</sup>.

Ninguna de las muestras analizadas contenía partículas de Pb, Ba y Sb, o Ba y Sb, que todavía se consideran como la mezcla única presente en RDAF <sup>(248)</sup>. Los resultados de este estudio mostraron la posibilidad de que las partículas procedentes de otras fuentes, podrían confundirse con RDAF. Esto debe ser visto como un hallazgo importante, especialmente si una muestra que se analiza tiene sólo un pequeño número de partículas presentes.

Wallace y McQuillan <sup>(238)</sup> llevaron a cabo un estudio más detallados de las partículas producidas por pistolas de clavos, analizando (por MEB-EDX) las composiciones del iniciador y de los residuos de seis tipos de munición de pistolas de clavos. Todas las partículas encontradas estaban entre 1 y 12 µm de diámetro y se observaron morfologías tanto esféricas como irregulares. Las morfologías consistieron en la vaporización o fusión de los compuestos implicados. No se observaron estructuras cristalinas en ninguna de las partículas recolectadas (lo que indicaría que las partículas se han creado en un ambiente que no consiste en aquel que involucra el disparo de un arma de fuego <sup>[248]</sup>). Se concluyó que las características físicas de las muestras analizadas eran indistinguibles de los RDAF. Los resultados de Wallace y McQuillan <sup>(238)</sup>, junto con su experiencia pasada llevaron a la conclusión de que el sistema de clasificación original de las partículas inorgánicas de RDAF mostradas en el cuadro 10 debe modificarse para tener en cuenta las partículas generadas a partir de las herramientas que funcionen mediante un cartucho como muestra el cuadro 12. Se indicó que este sistema de clasificación sólo se aplica a municiones de bronce revestido, con iniciador de Pb, Ba y Sb e iniciadores con Pb y Ba. Una versión simplificada de este sistema fue adoptado en la guía estándar para análisis de RDAF inorgánicos por MEB/EDX de la norma ASTM <sup>(2, 3)</sup>.

*Cuadro No. 12.* Sistema de clasificación de residuos inorgánicos de armas de fuego propuesto por Wallace y McQuillan <sup>(238)</sup>.

<b>Único</b>	<b>Indicativo*</b>
Pb, Sb, Ba	Ba, Ca, Si. **
Sb, Ba	Pb, Sb. Pb, Ba Sb (con o sin S) Ba ** Pb Pb, Sb y Ba ausente. *** §

\* Las partículas indicadas se enlistan en orden decreciente de importancia.

\*\* El S se encuentra ausente o aceptable como traza cuando el Ba está presente en concentraciones relevantes.

\*\*\* Cualquiera de los anteriores también pueden incluir algunos o todos los siguientes elementos: Al, Ca, S, Si en concentraciones mayores, menores o en trazas; Cl, Cu, Fe, K, Zn (sólo si el Cu también está presente y si la proporción Zn: Cu < 1) en concentraciones menores o trazas; Mg, Na, P en concentraciones traza solamente.

§ Las partículas que no contienen Pb, Sb o Ba pueden considerarse indicativo, si están compuestas en su totalidad de los elementos de arriba\*\*\* y están acompañados por otros tipos de partículas indicativas.

Wallace y McQuillan <sup>(238)</sup> también sugirieron que el término RDAF debe rehacerse en relación con el sistema de clasificación, sugirieron que el término “residuos del iniciador” debe ser adoptado, ya que incorporaría todos los compuestos de cargas activadas por percusión hechos a base de Pb, Ba y Sb, por lo tanto, se incluirían las herramientas que utilizan cartuchos.

Además de este cambio propuesto, Wallace y McQuillan <sup>(238)</sup> también sugirieron una serie de consideraciones que deben tenerse en cuenta en el análisis de RDAF inorgánicos. Argumentaron que los cartuchos gastados pueden ser utilizados para las comparaciones de la composición química, pero no para observaciones morfológicas, ya que las partículas que se encuentran dentro de las vainas serán diferentes de aquellas expulsadas del arma de fuego. El análisis de los RDAF inorgánicos mediante la comparación de las muestras tomadas de las manos o de otras fuentes como las vainas de los cartuchos o las municiones es un alejamiento de un enfoque “formal”, en el cual las muestras se interpretan siguiendo las reglas de un sistema formal de interpretación general, contrario a un enfoque de “caso por caso” o un enfoque “específico” (enfoque concluido como el más adecuado para el análisis de RDAF, siempre que sea posible, por Rómulo y Margot <sup>[192]</sup>). Adicionalmente, las partículas individuales dentro de una muestra deben ser consideradas en relación con todas las demás que estén presentes. Cuanto menor sea el número de partículas que estén presentes en una muestra más difícil será discriminar entre otras partículas provenientes de otras herramientas y los RDAF <sup>(238)</sup>.

Zeichner y Levin <sup>(253)</sup> están de acuerdo con Wallace y McQuillan <sup>(238)</sup> que las partículas similares a RDAF se pueden encontrar en los residuos de herramientas que utilizan cartuchos.

Garofano y col. <sup>(69)</sup> siguiendo y ampliando el trabajo de Wolten y col. <sup>(246)</sup>, investigaron las mismas vocaciones y actividades que fueron identificadas como fuentes potenciales de partículas similares a RDAF. Ciento setenta y cinco muestras de las manos de las personas que realizan estas actividades de interés fueron analizadas mediante MEB-EDX. Sus resultados corroboran los de Wolten y col. <sup>(246)</sup> y confirmó que las partículas de Pb, Ba y Sb son exclusivas de RDAF inorgánicos (a pesar de que fueron encontradas en las muestras obtenidas de los operadores de pistolas de clavos). Sin embargo, Garofano y col. <sup>(69)</sup> encontraron partículas de Sb y Ba en las muestras relacionadas con las actividades de reparación y mantenimiento de automóviles. Incluso teniendo en cuenta la morfología de las partículas había algunas que eran difíciles de distinguir de las genuinas partículas de Ba y Sb provenientes de RDAF inorgánicos. Por consiguiente, se sugirió que las partículas de Ba y Sb (con hierro presente) ya no fueran clasificadas como únicas para RDAF inorgánicos <sup>(238, 246, 248)</sup> y en su lugar deben observarse como características (a menos que se encuentren con partículas de Pb, Ba y Sb en cuyo caso todavía podrían observarse como únicas).

Las partículas de Ba y Sb en la ausencia de Fe deben ser vistas como partículas límite. Garofano y col. <sup>(69)</sup> también llegaron a la conclusión de que ambas composiciones de partículas, tanto la elemental como la morfológica, son importantes durante el análisis si se quiere lograr una interpretación correcta de la fuente de una partícula.

Mosher y col. <sup>(155)</sup> investigaron la posibilidad de que los fuegos artificiales y los dispositivos pirotécnicos produzcan partículas que parezcan RDAF inorgánicos. Los residuos de los productos pirotécnicos sólo disponibles para los organizadores de visualización profesionales, así como los que están disponibles al público en general fueron analizados con MEB-EDX. Los resultados mostraron que era posible encontrar residuos de partículas de fuegos artificiales que pueden ser confundidas con RDAF inorgánicos. Las muestras recolectadas de las manos de los organizadores profesionales de visualización de fuegos artificiales contenía algunas partículas de Sb y Ba que eran morfológicamente (al menos externamente) similares a las partículas inorgánicas de RDAF (no cristalinas esferoidales, y entre 0.5 a 5  $\mu\text{m}$  de diámetro). Estas partículas podrían ser clasificadas como únicas para RDAF con los lineamientos originales <sup>(247)</sup>. También estuvieron presentes otras partículas de Sb y Ba, con morfologías irregulares y mucho más grandes en tamaño (de hasta 40  $\mu\text{m}$ ). Estas partículas, aunque no se consideran típicas de los RDAF podrían ser clasificadas como tal en el sistema formal de clasificación original <sup>(248)</sup>.

El análisis de los fuegos artificiales disponibles para el público en general mostraron que todas los pólvoras no quemadas contenían tanto Pb como Ba, y dos que también contenían Sb. Las muestras de residuos indicaron que los fuegos artificiales sin Antimonio pueden producir partículas de Pb y Ba (siete se encontraron), que habían sido reportadas en RDAF inorgánicos producidos a partir de algunas unidades de calibre 0.22 de iniciadores de fuego anular <sup>(146)</sup>. Los residuos de uno de los tipos de fuegos pirotécnicos que también contenían Antimonio tenían partículas que consistían en Pb, Ba, y Sb, una composición elemental clasificada como única para RDAF <sup>(248)</sup>. Muchas de estas partículas eran de formas irregulares, entre 10 y 35  $\mu\text{m}$  de tamaño y contenían otros elementos. Se determinó que estos otros elementos y la morfología de las partículas podrían permitir a un examinador de RDAF entrenado diferenciar tales partículas como procedentes de alguna forma de dispositivo pirotécnico. Sin embargo, unas pocas partículas contenían Mg, que había sido reportado como presente en algunas partículas inorgánicas de RDAF <sup>(239)</sup>. Por lo tanto, se demostró que existe un potencial de tales partículas a ser erróneamente identificadas como RDAF. Había también dos partículas de Pb, Ba, y Sb que se encontró que no contenían Mg, las cuales tenían el potencial de ser confundidas con RDAF.

Torre y col. <sup>(228)</sup> llevaron a cabo una investigación sobre las zapatas o pastas de freno de automóviles y su potencial para la producción de partículas similares a RDAF inorgánicos. Se argumentó que las partículas de Sb y Ba no deben ser consideradas únicas (como sugirieron Wallace y McQuillan <sup>[239]</sup>), ya que pueden encontrarse fácilmente en las zonas urbanas ricas en partículas metálicas, como los que están expuestos a los caminos de tráfico.

Las zapatas o pastas de freno parecían ser una fuente obvia de partículas parecidas a los RDAF, ya que muchas contienen sulfuro de Plomo, sulfuro de Antimonio, y sulfato de Bario en diferentes combinaciones y al mismo tiempo los discos de los frenos pueden alcanzar temperaturas superiores a 600 ° C, llegando hasta los 1500 ° C en puntos de fricción en la superficie, temperaturas similares a las que se producen durante una descarga de arma de fuego <sup>(228)</sup>. Los resultados de las pruebas de 40 tipos diferentes de discos de freno mostraron que era posible obtener partículas de Pb, Ba y Sb del desgaste de las zapatas o pastas de freno. Estas partículas fueron subdivididas por Torre y col. en dos grupos: “limpio” e “impuro”. Las partículas “impuras” contenían los tres elementos de interés, pero con otros elementos o concentraciones de los elementos que eran incompatibles con RDAF inorgánicos. Las partículas “limpias” fueron descritas como aquellas recolectadas de los frenos delanteros de automóviles y las nuevas zapatas o pastas de freno compuestas de Ba y Sb o Pb, Sb y Ba, que eran de un tamaño similar a los RDAF inorgánicos con elementos y concentraciones elementales que eran conforme a los RDAF inorgánicos. Partículas como éstas se encuentran principalmente en las nuevas zapatas o pastas de frenos, mientras que las obtenidas a partir de los frenos delanteros automotrices a menudo tenían hierro presente en ellos en concentraciones mayores.

Los resultados estuvieron de acuerdo con otras publicaciones recientes respecto a que las partículas de Sb y Ba no podían ser consideradas “únicas” de RDAF <sup>(69)</sup>; más aún, la observación de partículas de Pb, Ba y Sb “limpias” también sugirió que tales partículas no se podían considerar “exclusivas” de RDAF. Las dos únicas composiciones que no se encontraron fueron: partículas de Ba y Sb “limpias” sin azufre o azufre en concentraciones de trazas, y partículas de Pb, Sb y Ba con concentraciones de Ba y / o Sb superiores a las de Plomo. Aún estos tipos de partículas, en teoría, podrían ser consideradas “exclusivas”; sin embargo, se sugirió que la clasificación “exclusiva” recayera por completo a favor de la categorización “más prudente” y “consistente”. Se informó que, con el fin de discriminar entre los residuos de la descarga de un iniciador y las partículas del medio ambiente, el análisis de la morfología de las partículas debe ser re-evaluado <sup>(68, 227)</sup>. Se pueden encontrar partículas idénticas en composición elemental a los residuos de la descarga de un iniciador, pero nunca de una forma idéntica. La única partícula fiable sería de una morfología “ideal”, esférica o globular, con una superficie perfectamente lisa, o bien, salpicada de cráteres, o recubierta con nódulos redondeados y lisos, pero nunca, ni siquiera en partes, con polvo o en bruto <sup>(228)</sup>.



Torre y col. <sup>(228)</sup> concordaron con Wallace y McQuillan <sup>(238)</sup> sugiriendo que el término RDAF debe ser desechado y reemplazado por cualquiera de estos: “residuo de descarga del pistón o iniciador” o “residuos de la detonación de una mezcla de compuestos de Pb, Ba, y Sb”. Finalmente, se concluyó que, si la munición que se recuperó de un sospechoso / escena no está disponible para su comparación con muestras de residuos, entonces cualquier conclusión debe establecerse con sumo cuidado <sup>(228)</sup>.

Cardinetti y col. <sup>(30)</sup> utilizaron técnicas de mapeo por rayos X para analizar un sinnúmero de fuentes posibles de partículas que no provienen de armas de fuego pero que son similares a las partículas de RDAF. Se tomaron muestras de zapatas o pastas de freno de 42 diferentes marcas y modelos. También fueron recolectadas muestras de manos (palma y dorso) de los electricistas, mecánicos de motor de automóviles, y de los operadores pirotécnicos y de fuegos artificiales. También se analizaron un sinnúmero de diferentes residuos de cartuchos de armas de fuego genuinos, para evaluar de nuevo las composiciones y morfologías que se pueden encontrar. Los resultados confirmaron que era posible encontrar partículas que contienen Pb, Sb y Ba; y Sb con Ba en muestras que no están relacionadas con armas de fuego. Dos partículas que contienen Pb, Sb y Ba se encontraron en las muestras obtenidas de las zapatas o pastas de freno de automóviles, junto con 214 partículas de Sb con Ba. Cada una de las muestras tomadas de las manos de los trabajadores, contenían partículas de Sb con Ba. El análisis de los residuos provenientes del interior de las vainas mostró que también era posible encontrar partículas irregulares en las muestras de RDAF, que en teoría, podría dar lugar a falsos resultados negativos para los RDAF inorgánicos actuales. Se informó que las técnicas de mapeo por Rayos X, las cuales pueden analizar las estructuras elementales internas de las partículas, podrían reducir la probabilidad de ocurrencia de errores en el análisis de RDAF inorgánicos, porque las verdaderas partículas de RDAF y los de otras fuentes ambientales tienen distribuciones elementales internas muy diferentes. Las partículas inorgánicas de RDAF mostraron una distribución elemental homogénea, mientras que las partículas ambientales, que habían sido creadas bajo temperaturas y presiones mucho más bajas, mostraron una estructura en capas individuales de elementos dispuestos en placas <sup>(30)</sup>.

Los resultados de Cardinetti y col. <sup>(30)</sup> son interesantes; sin embargo, hay dos áreas que pueden ser problemáticas. En primer lugar, los residuos evaluados fueron tomados del interior de las vainas de cartuchos, que en algunos aspectos, aunque sean válidas (las comparaciones químicas), no pueden representar con precisión las partículas que puede dejar un arma de fuego durante una descarga <sup>(238)</sup>. En segundo lugar, se afirma que al examinar las estructuras internas de las partículas, es posible diferenciar partículas RDAF de las ambientales mediante el análisis de las distribuciones elementales internas.

Sin embargo, los trabajos realizados por Basu <sup>(9)</sup> mostraron que se pueden encontrar un sinnúmero de estructuras internas diferentes entre las partículas de RDAF, incluyendo aquellas en donde los elementos están en capas. Por lo tanto, no puede determinarse con precisión el origen de una partícula con este método.

***RDAF inorgánicos de municiones con iniciadores libres de Plomo / no tóxicos***

Otro aspecto que debe tenerse en cuenta para el análisis de residuos son los tipos de munición que no tienen pistones que contienen compuestos con Pb, Ba, y Sb. Una serie de estudios de RDAF producidos por municiones sin Plomo / no tóxicas han sido publicadas, y sus conclusiones se resumen en el cuadro 13.

*Cuadro No. 13.* Composición elemental de los residuos de varias municiones libres de Plomo <sup>(22, 84, 141, 166)</sup>.

<b>Munición</b>	<b>Composición del pistón o iniciador</b>	<b>Partículas residuo</b>
Sintox (0.375 Mag)	Diazodinitrofenol (DDNF), tetraceno, peróxido de zinc, polvo de titanio metálico, nitrocelulosa	Zn-Ti Zn-Pb Ti-Zn-Pb-Ba
CCI Blazzer libre de Plomo (0.38 SPL+P) Winchester Winclean (9mm y 0.45ACP)	Tetraceno, DDNF, pólvora sin humo, nitrato de estroncio Cobre y zinc (copela del pistón), DDNF, nitrato de potasio, boro, nitrocelulosa (contenidos según la hoja de seguridad)	Sr Sr-Ba Cu-Zn K-Al-Si-Na Al-Na, Ca o Mg
Remington / UMC sin Plomo (9mm y 0.45ACP)	Cobre y zinc (copela del pistón), DDNF, Bario, tetraceno (contenidos según la hoja de seguridad)	Cu-Zn Al-Si-K (Na en trazas) Al-Si-K (Na o Ca)
Federal Ballisticlean (9mm y 0.45 ACP)	Cobre y zinc (copela del pistón), tetraceno, nitrato de Bario, aluminio, nitrocelulosa, nitroglicerina	Cu-Sn Al, Si, Ba, K (Na)
Speer lawan Cleanfire (9mm y 0.45ACP)	Cobre, zinc, níquel, DDNF, tetraceno, nitrato de estroncio, nitrocelulosa, nitroglicerina	Cu Cu-Zn Sr-Al/Si o Cl
Cleanrange primera generación (Luger 9 mm)	DDNF, tetraceno, nitrocelulosa, nitrato de estroncio, goma de tragacanto (solicitud de patente)	Sr (Columna de humo) Sr-Na-K-Fe (residuos de la mano)
Cleanrange segunda generación (Luger 9 mm, 0.40 S & W, 0.380 AUTO y 0.38SPL)	DDNP, tetraceno, nitrocelulosa, nitrato de potasio, polvo de aluminio, vidrio molido, goma de tragacanto (solicitud de patente)	Al, Si, Ca (Columna de humo) Al-K-Si-Ca-Fe (S en 0.38 SPL) (residuos de la mano)

Gunaratnam <sup>(84)</sup> analizó las partículas de residuos inorgánicos formados de munición Sintox sin Plomo (calibre 0.375 Magnum) con MEB-EDX. Se reportaron partículas características que contienen Zn y Ti, con morfologías esferoidales. Se determinó que la morfología es la única manera de discriminar verdaderamente tales partículas procedentes de fuentes ambientales (las partículas irregulares no podrían ser utilizadas).

Sin embargo, se encontró un número mucho menor de partículas esféricas en las muestras de residuos que en las recolectadas de los cartuchos con pistones iniciadores hechos a base de Pb, Sb y Ba. Se encuentran Ti y Zn en los pigmentos de la pintura, pero nunca como elementos de mayor concentración y nunca con morfologías esféricas características de los RDAF inorgánicos. Sin embargo, no se han investigado a fondo los escenarios que involucran incineración de pinturas y las partículas formadas <sup>(84)</sup>.

Harris <sup>(87)</sup> analizó RDAF de municiones CCI Blazer sin Plomo mediante MEB-EDX. El único elemento metálico significativo encontrado en las partículas de residuos fue Sr. Las partículas tuvieron principalmente un tamaño de 0.5 a 10  $\mu\text{m}$  (algunos de hasta 35  $\mu\text{m}$ ) y formas esféricas, como se podría esperar obtener a partir de pistones de Pb, Ba y Sb. Se observaron trazas de Ba en algunos residuos, aunque el fabricante declara que no está incluido; sin embargo, los depósitos naturales de Sr se encuentran a menudo en asociación con Ba. Se informó que las partículas de estroncio con morfologías esféricas pueden ser resultado de la exposición a bengalas y fuegos artificiales, lo que limita el valor evidencial de dichas partículas.

Oommen y Pierce <sup>(166)</sup> analizaron un sinnúmero de tipos de munición sin Plomo con MEB-EDX, reportando las diferentes composiciones elementales para cada uno, ver cuadro 13. Se observaron similitudes entre los residuos de Federal Ballisticlean y los residuos de pirólisis de las bengalas, aunque se determinó que un analista entrenado no debería tener problemas para diferenciarlos. Las sales de K, Ca, Mg, y Na, presentes en algunos de los residuos, son solubles en agua y por lo tanto se espera que se disuelvan con el sudor humano. No se debe esperar que estos elementos persistan en las manos de los tiradores durante tanto tiempo como los elementos que no son solubles en agua.

Martiny y col. <sup>(141)</sup> caracterizaron los elementos inorgánicos presentes en los RDAF de municiones Magtech Cleanrange (MEB-EDX). Dos variedades de Luger 9 mm, S & W calibre 0.40, también se analizaron pistolas especiales calibre 0.380 Automática y 0.38. Ninguna de las partículas de residuos analizadas se pudo considerar única para RDAF utilizando el sistema de clasificación formal ASTM <sup>(3)</sup>. La munición Cleanrange produce partículas de forma predominantemente irregular, que también serían considerados atípicos utilizando la clasificación formal.

Los elementos presentes en los residuos de munición Cleanrange también pueden encontrarse asociados a componentes de automóviles, lubricantes y combustibles. Por esta razón, se informó que las composiciones elementales de los residuos de los pistones iniciadores de municiones Cleanrange no pueden ser utilizados para confirmar el disparo de un arma de fuego.

Se informó que el uso de técnicas de análisis alternativas, por ejemplo, el análisis de residuos orgánicos, es una fuente potencial para mejorar el valor evidencial de los residuos de dichas municiones.

Las municiones no tóxicas y sin Plomo son un problema cuando se trata de determinar si los residuos son de origen de la descarga de armas de fuego o de otras fuentes del medio ambiente con un “enfoque formal”<sup>(192)</sup>. Por lo tanto, un procedimiento de evaluación “caso por caso” sería más apropiado para ocasiones como estas<sup>(22, 69, 192)</sup>. También es necesaria la investigación adicional sobre las posibles fuentes ambientales de partículas similares a las producidas por municiones sin Plomo y no tóxicas, antes de que el valor evidencial de tales partículas pueda ser verdaderamente determinado<sup>(166)</sup>.

### **8. Efectos del cambio de tipo de munición en la composición de los RDAF**

Se ha demostrado que los efectos de cambiar los tipos de munición en cualquier arma de fuego dado producen partículas inorgánicas de composiciones excepcionales. Tales partículas pueden diferir considerablemente de los criterios “clásicos” para la identificación de RDAF inorgánicos (utilizando un enfoque “formal” de identificación)<sup>(254)</sup>. Incluso se ha demostrado que la limpieza a fondo de un arma de fuego no elimina todos los rastros de los residuos anteriores y da lugar a una especie de efecto de memoria dentro del cañón del arma de fuego<sup>(87, 261)</sup>. Por lo tanto, debe adoptarse una base de análisis “caso por caso” siempre que sea posible para reducir al mínimo la posible interpretación errónea de las pruebas.

Lebiedzki y Johnson<sup>(117)</sup> informaron que en los casos en que se dispararon una gran variedad de tipos de municiones a partir de un arma de fuego, los indicadores descriptivos (21 elementos) pueden ser difíciles de interpretar debido a la influencia combinada de municiones<sup>(117)</sup>.

Torre<sup>(227)</sup> recolectó muestras de RDAF libres de Plomo y no tóxicos por muestreo con hisopo del interior de los cartuchos usados, los cuales fueron comparados con muestras tomadas de las manos y los objetivos del disparo. Se utilizó para el análisis MEB-EDX con presión variable. Los resultados mostraron que los disparos anteriores de municiones hechas a base de Plomo dentro de un arma de fuego dada podrían influir en la composición de los residuos producidos a partir de recargas posteriormente realizadas con municiones sin Plomo. Debido al escaso valor evidencial de los resultados obtenidos a partir únicamente de esta técnica de análisis de RDAF de municiones libres de Plomo y no tóxicas, se recomienda que las técnicas de análisis adicionales deban ser empleadas para obtener un cuadro tan detallado como sea posible de composición de cualquier muestra de RDAF dada.

MacCrehan y col. <sup>(128)</sup> informaron que el análisis de la composición de los residuos de las armas de fuego en el que los tipos de municiones habían sido cambiados mostró sólo pequeñas cantidades a nivel traza de compuestos orgánicos (a partir de la pólvora) de los disparos anteriores en el primer tiro y ninguno en los disparos subsecuentes.

### **9. Distribución y transferencia de RDAF seguidos del disparo de un arma de fuego**

Una vez que un arma de fuego ha sido disparada, es esencial comprender la distribución de los RDAF en relación con el tirador y su entorno, no sólo en términos de recolección de la muestra, sino también la minimización de la contaminación / transferencia de secundarios dentro de las muestras que potencialmente podrían llevar a una conclusión inexacta en cuanto a si un sujeto ha estado involucrado en el manejo o disparo de armas de fuego. La comprensión de estos procesos también puede ayudar en la interpretación precisa de los resultados del análisis <sup>(192)</sup>.

Schwoeble y Exline <sup>(209)</sup> investigaron la evolución de los residuos en las columnas de humo a partir de un sinnúmero de diferentes tipos de armas (pistolas, revólveres, rifles y escopetas), con fotografía de alta velocidad.

Una gran cantidad de variación en los patrones de evolución de las columnas de humo entre las armas de fuego fue descrita, ver cuadro 14. Se observaron residuos de las columnas de humo tanto posterior (del retroceso del arma) como anterior (derivados del disparo) sobre el pecho, el hombro, la cara y el cabello. Las columnas de humo derivadas de la eyección del proyectil del cartucho han demostrado ser un factor en la dispersión de RDAF (contradictorio a Wolten y col. <sup>[248]</sup>). Entonces se ha demostrado que las columnas de humo derivadas de la eyección se difunden en todas las direcciones y por lo tanto están sujetas a las influencias de cualquier turbulencia del aire en la proximidad del disparo <sup>(209)</sup>.

*Cuadro No. 14. Patrones de distribución característicos de los residuos <sup>(209)</sup>.*

<b>Arma de fuego</b>	<b>Distribución de residuos</b>
Armas semiautomáticas de pequeño calibre (expulsión del cartucho alto / hacia adelante)	A veces las columnas de humo se concentran en la parte delantera de los dedos, pero en la mayoría de los casos, las columnas de humo tienden a seguir en dirección del cartucho expulsado
Revólveres de calibre largo	Columnas de humo amplias
Pistolas semiautomáticas de calibre largo	En su mayoría son columnas de humo más pequeñas y compactas (comparadas con las de los revólveres largos)
Escopetas y rifles	Área densa de columnas de humo en el pliegue del soporte del arma

Schwoeble y Exline <sup>(209)</sup> también investigaron la caída de partículas inorgánica de RDAF. Los rangos demostraron variar ampliamente, en base a las características físicas (tamaño, forma y densidad) de las partículas.

Carreras y col. <sup>(32)</sup> también utilizaron la fotografía rápida para examinar la expulsión de los residuos desde el extremo de la boca del cañón de una Parabellum de 9 mm, una pistola corta de 9 mm, un revólver calibre 0.38 y una carabina 7.62. Los residuos que salen de la boca del cañón de las armas de fuego se dividieron en tres categorías: primarios - residuos que abandonan el cañón antes de que el proyectil, secundarios - residuos que salen del cañón en el momento mismo que el proyectil, y los residuos terciarios - que abandonan el cañón después del proyectil.

Este proceso afectará la cantidad de residuos disponibles para la recolección dependiente de la distancia de la boca del cañón al objetivo del disparo. En distancias cortas, los residuos de la combustión de pólvora alcanzan el objetivo y causan suciedad.

Las características y la cantidad de RDAF sobre un objetivo dependen de la distancia del disparo. Los disparos que tienen contacto con la herida pueden producir pocos o ningún RDAF externo, tanto como los residuos sean forzados a entrar por el orificio de bala <sup>(32)</sup>.

Basu y col. <sup>(11)</sup> investigaron la evolución de los RDAF inorgánicos desde la columna de humo trasera de las armas de fuego, descrito como “explosión del gatillo”. Se demostró que los depósitos de residuos en las manos de los tiradores vinieron casi exclusivamente de RDAF que emanan de la parte trasera del arma de fuego (como fue sugerido por Wolten y col. <sup>[248]</sup>) y no de la boca del cañón (se observó la superposición de los residuos de la boca del cañón y los residuos de la explosión del gatillo en las armas de fuego que no se limpiaron). Se demostró que esto ocurre en ambas armas de avancarga y retrocarga, abiertas o cerradas. Los residuos en las manos fueron depositados por la explosión debida a la descarga de armas de fuego y no por la deposición de partículas del aire. Estos resultados están de acuerdo con Schlesinger <sup>(204)</sup>, quien informó que la velocidad del viento no tiene ningún efecto sobre la deposición de partículas de residuos en las manos de un tirador. Por lo tanto, para un individuo que no ha disparado y tiene presente residuos en sus manos, tendría que haber estado en una proximidad muy cercana a una descarga de arma de fuego. También se planteó la hipótesis de que los depósitos de RDAF que se han encontrado en el avance hacia las porciones de los cuerpos de tiradores también podrían ser depositados por la explosión de descarga de armas de fuego y no en consecuencia de la caída de partículas en el aire. <sup>(11)</sup>

Fojtasek y col. <sup>(64)</sup> investigaron la distribución de las partículas de RDAF en torno a un tirador de pistola. Los experimentos llevados a cabo en un ambiente cerrado mostraron que las partículas inorgánicas de RDAF “únicas” (Pb, Sn, Ba, Si, Ca y Pb, Sn, Sb, Ba <sup>[247]</sup>) se pueden encontrar en distancias de hasta 10 metros de distancia del tirador. La cantidad máxima de partículas de residuos fueron encontrados a 45 grados a la derecha en la parte frontal del tirador (varios miles de partículas se encontraron en esta área); sin embargo, varios cientos de partículas también se encontraron en frente del tirador y a su derecha.

En un ambiente abierto, los patrones de distribución fueron los mismos, pero las concentraciones de partículas eran 10 veces menores en magnitud. Esto demuestra una influencia significativa de las condiciones climáticas en la cantidad de residuo que puede estar disponible para su recolección. No hubo partículas que se encontraran después de una distancia de 6 metros <sup>(64)</sup>.

No hubo ningún indicador de cualquier diferencia observable entre la distribución de partículas de diferentes tamaños, en función de la distancia. La mayoría de las partículas eran menores de 3  $\mu\text{m}$  de diámetro.

Gerard y col. <sup>(72)</sup> informaron que los RDAF pueden viajar mucho más lejos de lo que sugieren Fojtasek y col. <sup>(64)</sup>, detectando RDAF inorgánicos a distancias de hasta 18 m. Se informó que estas partículas se han llevado a tales distancias en asociación con el proyectil. También se demostró que los RDAF inorgánicos pueden extenderse hacia fuera lateralmente desde el arma de fuego a por lo menos una distancia de 3 m.

El trabajo realizado por Bergman y col. <sup>(15)</sup> demostró que las partículas inorgánicas de RDAF pueden encontrarse regularmente en la parte inferior de balas descargadas, incluyendo aquellas que han sido severamente deformadas en el impacto o sometidas a otras condiciones severas. Muchas de estas partículas han mostrado una fuerte adhesión a la bala, incluso después de 20 min en un baño de ultrasonido, sólo las partículas “seltas” fueron removidas. Al parecer las altas temperaturas y presiones en el arma de fuego durante la descarga causan que las partículas se fundan a la base de la bala. Tales partículas pueden resultar muy útiles en la determinación de qué arma disparó una bala específica durante un incidente en el que se involucra a varios tiradores, sobre todo si dicho proyectil se deforma considerablemente, haciendo a las comparaciones visuales difíciles y hasta imposibles para testificar disparos <sup>(15)</sup>.

Fojtasek y Kmjec <sup>(65)</sup> llevaron a cabo una investigación de los índices de depósito de RDAF inorgánicos. Se pusieron a prueba una pistola de 9 mm, otra de 7.65 mm y un revólver calibre 0.38 especial. Los resultados mostraron que cada tipo de arma tenía un período de tiempo diferente de deposición máxima. Los plazos de tiempo dependen del arma de fuego y del calibre de la munición utilizada. Se informó que con una descarga de pistola la posibilidad de contaminación del aire existe dentro de aprox. 8 minutos después del disparo. Con un revólver, el tiempo podría ser tan largo como 10 minutos después del disparo. La relación entre el tamaño de partícula y el tiempo de deposición también fue investigada. Como era de esperar <sup>(208)</sup> las partículas más grandes (6-10  $\mu\text{m}$ ) se depositaron en primer lugar, seguido por aquellas con diámetros más pequeños (1-5  $\mu\text{m}$ ). Las diferentes armas de fuego y municiones producen diversos niveles de partículas “únicas” en intervalos de tamaño diferentes (la pistola de 9 mm produjo en su mayoría partículas “únicas” en el intervalo de tamaño de 1-5  $\mu\text{m}$ , mientras que la pistola 7.65 estaba en el intervalo de 6-10  $\mu\text{m}$ ).

Andrasko y Pettersson <sup>(5)</sup> investigaron las posibilidades de las personas que no dispararon, presentes en los lugares donde se ha producido una descarga de arma de fuego, siendo contaminados con RDAF inorgánicos.



Se puede ver un resumen de los resultados de los experimentos en el cuadro 15. Se observa que se hace posible la contaminación cuando una persona pasa a través de la nube de partículas de la descarga de un arma de fuego y no sólo como consecuencia de permanecer cerca de un tirador. Esta conclusión es particularmente importante cuando se considera el valor probatorio de cualquier muestra de RDAF dada.

*Cuadro No. 15. Experimentos de contaminación y partículas encontradas <sup>(5)</sup>.*

<b>Experimento</b>	<b>Partículas encontradas</b>
Caminar a través de una zona contaminada. Sujeto que caminó en una sala de tiro en el que no se habían producido disparos ese día. El suelo era limpiado cada dos días	Dos partículas observadas en la parte inferior del abrigo
Ropa colgada en una galería de tiro: abrigo colgado a 2 m detrás del tirador que disparó más de 300 rondas (0.22)	Cientos de residuos de disparos y partículas de bala
Ropa presente en la misma habitación que un tirador. Dos personas (una A a 1 m hacia la derecha y una B 4 m atrás) en una habitación con un tirador. Cuatro tiros de magnum 357 despedidos. Luego los sujetos caminaron a través del área frente al tirador mientras salían de la habitación	A: 6 partículas encontradas B: 8 partículas encontradas

Los documentos mencionados anteriormente presentan pruebas que sugieren que hay una posibilidad real de la contaminación de las personas que entran en una habitación / ubicación en la que podría haber ocurrido el disparo de un arma de fuego.

### **10. Actividades de los disparadores posteriores a la descarga de armas de fuego y los efectos sobre la pérdida de RDAF**

Es de suma importancia entender la longevidad potencial de las partículas de RDAF en las manos, o en la piel, ropa y otros materiales de los que las muestras pueden ser recolectados. Esto no sólo es información útil para determinar si una muestra debe ser tomada (en los casos donde se sospecha que el sujeto ha disparado armas de fuego un par de días, semanas o meses antes de la aprehensión), sino también en la interpretación de los resultados de cualquier análisis de la muestra dada.

Los depósitos de residuos de bala en una persona se pierden continuamente como resultado de las actividades normales y como consecuencia de esto, es muy difícil generalizar un período de tiempo durante el cual los RDAF pueden ser retenidos <sup>(146)</sup>.

Se ha demostrado que la retención de RDAF inorgánicos sobre las manos de los tiradores varía en gran medida después de las actividades normales. Se han reportado tiempos máximos de recuperación que van desde 1 hasta 48 horas para las partículas en las manos de tiradores <sup>(4, 88, 93, 97, 101, 109, 110, 142, 157, 160, 247)</sup>. Se ha demostrado que los descensos rápidos en el número de partículas se producen dentro de 1-3 horas después de la descarga <sup>(4, 101, 109, 157)</sup>. La rápida pérdida de partículas inorgánicas de RDAF de manos es una gran desventaja en términos de recolección, pero por otro lado aumenta su valor si se encuentra, ya que esto indica un marco de tiempo muy corto entre la descarga de arma de fuego y la recolección de muestras <sup>(142)</sup>.

Se ha demostrado que las acciones específicas de todos los días afectan radicalmente la cantidad de RDAF inorgánicos en las manos de los tiradores. Kilty <sup>(101)</sup> investigó los efectos de diversas actividades en los niveles de RDAF inorgánicos en las manos mediante un análisis presuntivo de Antimonio y Bario. Lavarse las manos con agua y jabón y después secar sobre una toalla de papel con eficacia quita todas las trazas de RDAF inorgánicos. Enjuagar las manos durante 3 segundos en condiciones de baja presión de agua elimina grandes cantidades de residuos, así como limpiarse las manos en la ropa <sup>(101)</sup>, lo que brinda concentraciones cercanas o iguales a las encontradas en las manos de personas que no dispararon <sup>(160)</sup>. Frotar las manos juntas transfiere los residuos de una mano a la otra y colocarlas en los bolsillos remueve los residuos <sup>(101)</sup>, sin embargo, los residuos podrían ser detectados posteriormente dentro del bolsillo <sup>(160)</sup>.

Lloyd <sup>(122)</sup> informó que la NG se pudo detectar hasta siete horas después de disparar en las manos de un tirador, su cara y garganta, mientras que pudo ser detectado en la ropa usada sin restricciones en un máximo de 5 horas solamente. Douse <sup>(52)</sup> reportó resultados contradictorios que muestran un límite de detección de 0.5 h para la NG en la piel. Northrop <sup>(163)</sup> informó que los RDAF orgánicos recuperables no pueden persistir en la piel por más de 1 h.

Se ha reportado que la longevidad de los RDAF en la ropa generalmente es mucho mayor que en la piel. Las partículas se han encontrado días o incluso semanas después de la descarga de armas de fuego <sup>(142)</sup>. Jane y col. <sup>(98)</sup> informaron que la ropa removida y almacenada después del disparo era lo opuesto a la ropa que se vestía continuamente y retenía los residuos orgánicos (NG, NC, y DFA) por un período mucho más largo de tiempo (se encontraron residuos en la ropa almacenada hasta el día siguiente, las prendas vestidas continuamente retuvieron los residuos durante un máximo de 6 horas).

Los residuos depositados en una sábana de algodón colocada 1 m por delante de un revólver del cual se descargan cinco rondas permanecieron detectables durante un máximo de 2 meses, si la sábana permanecía inalterada.

Estos experimentos sugieren que la pérdida de RDAF es causada por la actividad física más que por degradación de los compuesto <sup>(98)</sup>. Otra evidencia de esta teoría fue proporcionada por Douse <sup>(52)</sup>, quien informó que las partículas de RDAF inorgánicas se pueden encontrar en las manos de los suicidas hasta 48 horas y por mucho más, un período de tiempo mucho mayor de lo que normalmente se espera en las manos de un tirador. Incluso se han recuperado partículas inorgánicas de RDAF de las prendas de vestir de un hombre en estado de descomposición grave, que fue descubierto después de estar fuera por 2 meses, reforzando aún más la importancia de la actividad física como la principal causa de pérdida de partículas en un sujeto.

Zeicher y Levin <sup>(260)</sup> informaron la detección de RDAF inorgánicos en muestras tomadas de cabello hasta 24 horas después de la descarga, si el cabello no se lava. Sin embargo, este tiempo se ve reducido en gran medida en la investigación de casos, donde se reporta que los RDAF inorgánicos persisten en las manos y el pelo durante el mismo período de tiempo (2.7 h para manos y 3.3 h para el cabello). Sin embargo, otros factores como los tiroteos que se producen en ambientes abiertos y las alteraciones debidas al viento se sugirieron como posibles razones que afectan el índice de deposición de RDAF en el cabello <sup>(260)</sup>.

Se ha informado que la máquina de lavado o cepillado de la ropa disminuye considerablemente la cantidad y la densidad de RDAF inorgánicos retenidos en la ropa <sup>(236)</sup>.

### **11. Estudios de contaminación relacionada al arresto y la transferencia de sospechosos**

Gialamas y col. <sup>(74)</sup> investigaron los niveles de RDAF que estaban presentes en las manos de los agentes de policía de Estados Unidos que llevaban arma de fuego al final de sus turnos. De los 43 oficiales que fueron evaluados, sólo tres de ellos tenían las partículas “exclusivas” en sus manos, alrededor del 7 por ciento del total. A ninguno de los agentes se le encontró que tuviera más de una única partícula presente en sus manos. No se encontraron partículas de RDAF en 25 de los oficiales en el estudio (58 por ciento aproximadamente). Gialamas y col. <sup>(74)</sup> comentaron que, aunque el potencial de contaminación de transferencia secundaria estaba presente, los números bajos empíricos de partículas de RDAF encontrados en estos oficiales que no dispararon sugieren que la posibilidad de que esto ocurra es relativamente baja.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las partículas de RDAF se pierden de la superficie de las manos de manera relativamente rápida (dependiendo de las actividades realizadas); por lo tanto, la toma de muestras al final de la jornada de trabajo no puede ser el método más representativo de evaluar el potencial de transferencia.

Pettersson <sup>(173)</sup> demostró que alrededor del 25 por ciento de las muestras recolectadas a partir de una selección de vehículos de la policía sueca contenía seis o más partículas inorgánicas de RDAF. Las muestras recolectadas de los investigadores de la escena del crimen también mostraron resultados positivos en el 25 por ciento de los casos. Una de las muestras tenían al menos 16 partículas inorgánicas de RDAF (ninguno había manejado un arma de fuego durante al menos 12 horas antes de que se muestreara).

Además Berk y col. <sup>(17)</sup> buscaron la posibilidad de transferencias secundarias dentro de la policía. Doscientos un muestras se recolectaron de los vehículos policiales y los centros de detención con el fin de evaluar la probabilidad de transferencia de RDAF inorgánico presente en estos lugares a las personas privadas de libertad. Se registraron las partículas inorgánicas de RDAF tanto “exclusivas” como las “consistentes”. De las 201 muestras, 173 no tenían partículas únicas, mientras que las otras 23 contenían 56 (dos vehículos tácticos, 34 superficies de tipo tabla, 20 barras de restricción). Una segunda recolección de muestras sugirió que no había acumulación de partículas conforme pasaba el tiempo. Un estudio en blanco de las personas con reputación de no haber tenido contacto primario con las armas de fuego también presentó un caso donde se encontró una partícula “única”. Berk y col. <sup>(17)</sup> declararon que, aunque la posibilidad de transferencia de partículas de RDAF únicas existe, el bajo número de partículas únicas observadas sugiere que el potencial de transferencia secundaria es relativamente bajo.

Berk y col. <sup>(58)</sup>, Pettersson <sup>(173)</sup>, y Gialamas y col. <sup>(74)</sup> han demostrado que el potencial de transferencia secundaria de RDAF existe dentro de la policía. Berk y col. <sup>(16)</sup> y Gialamas y col. <sup>(74)</sup> ambos también comentaron que la posibilidad de que esto ocurra es relativamente baja. Sin embargo, la posibilidad de que una sola partícula de RDAF pueda ser trasladada a una persona que va a hacerse la prueba de RDAF debe ser visto como importante, ya que una cantidad tan pequeña de RDAF ha sido empleado en el tribunal como prueba de que una persona ha disparado un arma de fuego <sup>(165)</sup>. Una encuesta realizada en 1990 por DeGaetano y col. <sup>(50)</sup> mostró que el 41 por ciento de los laboratorios (dos encuestas de 200 laboratorios de EE.UU., primero con 51.0 por ciento de respuesta, la segunda con respuesta de 71.5 por ciento) consideran una partícula “única” como una prueba concluyente de RDAF. Técnicamente, la presencia de una partícula “única” (MEB-EDX) confirma la presencia de RDAF, sin embargo, es la opinión del experto la que da significado a la partícula que es de suma importancia <sup>(50)</sup>.

Otra encuesta de 50 laboratorios en 1996 hecha por Singer y col. <sup>(214)</sup> mostró que sólo un laboratorio considera encontrar una partícula de RDAF lo suficiente como para indicar que una persona había disparado o estado en las proximidades de la descarga de un arma de fuego (otro indicó que dos partículas son suficientes y todos los demás afirmaron que sus criterios estaban bajo revisión, o que la interpretación era dependiente del tipo de partícula encontrado).

A pesar de que parece que en general se han alejado de la visión que una partícula sea vista tanto como parte de un indicador significativo, la existencia de un potencial de transferencia secundaria de una partícula aún debe ser vista como relevante para la interpretación de los resultados de los análisis. Sin embargo, el nivel de importancia que una partícula mantiene como un elemento de prueba está en las manos del perito y es la interpretación de un experto de cualquier muestra lo que es de primordial importancia.

## **I. PRUEBAS QUÍMICAS EN HECHOS QUE INVOLUCRAN DISPARO POR ARMA DE FUEGO**

### **1. Requisitos analíticos de la ciencia forense**

Debido a su naturaleza, las evidencias físicas son frecuentemente pequeñas. Incluso si se dispone de muestras enormes, los jueces y ministerio público solicitan que el analista utilice solamente una pequeña porción puesto que el examen es destructivo. Los requisitos analíticos, en general, para la caracterización elemental de tales muestras incluyen límites de detección bajo, alta sensibilidad, libertad a nivel interno del elemento, químicos de matrices inducidas y efectos físicos, buena presentación de los datos, verificación de la cadena de custodia y fácil desarrollo de los protocolos analíticos. Los requisitos analíticos adicionales, impuestos debido a consideraciones forenses dependen de aseverar si la pregunta por resolver es de clasificación o de discriminación. <sup>(20, 26, 31, 40, 109, 138)</sup>

Cuando se realiza un disparo por arma de fuego, existen dos conos de deflagración: el primero impregna en la mano del portador del arma con metales como Plomo y Bario, identificados por la prueba química de Rodizonato de Sodio, o por absorción atómica; el segundo cono de deflagración deja impregnados residuos de nitritos, mismos que se determinan con la prueba de Walker. <sup>(20, 31, 67, 169, 177)</sup>

## **2. Pruebas presuntivas**

### ***a) Pruebas colorimétricas***

Las pruebas colorimétricas son las más comúnmente utilizados para la estimación de las distancias de disparo <sup>(209)</sup>. Sin embargo, también se pueden utilizar como una prueba rápida para detectar la presencia de RDAF y la determinación de agujeros de bala y heridas de entrada <sup>(230)</sup>. Estas pruebas han estado en uso desde 1933, cuando se introdujo el nitrato de piel o prueba de la parafina <sup>(146, 192)</sup>.

En 1970 se propuso el reactivo 8-Hidroxiquinolina al 0.2 por ciento para quelar los fragmentos metálicos que se dejan cuando se manipulan objetos de este tipo. Estos quelatos fluorescen ante la radiación UV; pero varía mucho según lo fuerte que se haya agarrado el objeto metálico, lo viejo que es, la suavidad de la mano del sospechoso y el tipo de metal. <sup>(45, 60, 100)</sup>

El cuadro 16 contiene una lista de algunas de las pruebas colorimétricas más comunes utilizadas para la detección de RDAF.

*Cuadro No. 16.* Pruebas colorimétricas que se han aplicado a los RDAF <sup>(8, 12, 47, 88, 92, 118, 146, 192, 209, 221, 229, 230, 237)</sup>.

Nombre de la prueba	Compuestos detectados	Notas adicionales
Nitrato dérmico / Prueba de parafina	Grupos Nitro	Los resultados falsos positivos pueden encontrarse por la reacción con los compuestos presentes en el tabaco, leguminosas, fertilizantes, productos farmacéuticos, residuos de las uñas, orina, y como resultado de encender un cerillo, neumáticos, y abrigos, los combustibles sólidos de cohetes, los pesticidas y tintes o colorantes, productos farmacéuticos, medicamentos veterinarios, y los conservadores de almacenamiento de las manzanas. Los cloratos, dicromatos, yodatos, bromatos, permanganatos, y óxidos metálicos fuertes todo puede causar reacciones que pueden conducir a falsos positivos. Aleksandar realizó la prueba en 250 personas que no habían manejado armas de fuego mediante la prueba de nitrato dérmico. 117 de ellos resultados positivos (46.8 por ciento).
Prueba de Walker / Prueba de Griess	Nitritos	Pruebas específicas para nitritos pero no para RDAF.
Prueba de Griess modificada	Nitritos	Prueba específica para nitritos, pero no para RDAF.
Prueba de Harrison y Gilroy	Pb, Ba y Sb	Se reporta que esta prueba es más exitosa que la prueba de nitrato dérmico, ya que produce un número mucho menor número de resultados falsos positivos. Es una prueba específica para el Pb, Ba, y Sb pero no para los demás RDAF.
Rojo de Alizarina S (RAS)	Ca y otros metales, incluyendo Pb y Ba presentes en los residuos del iniciador	No es específico y se tiñe con muchos iones de metales pesados como Fe, Ba, Sr, Be, Cd, La, Pb y U.
Prueba de Rodizonato de sodio	Pb	Prueba específica para Pb, pero no para los demás RDAF.
Prueba de Marshal y Tewari	Nitritos	Prueba específica para nitritos, pero no para los demás RDAF
Estocada	NC	Prueba específica para NC, pero no para los demás RDAF.
Reactivo Zincon	Zn y Ti	Aplicado a municiones libres de Pb. Reaccionará también con cobre. Prueba no específica para RDAF.

El principal problema que se plantea durante el uso de las pruebas colorimétricas es su carácter presuntivo. Sin embargo, a pesar de esto, todavía se utilizan en el trabajo de casos en algunos países (por ejemplo, México y Brasil) para determinar la presencia de RDAF <sup>(141)</sup>.

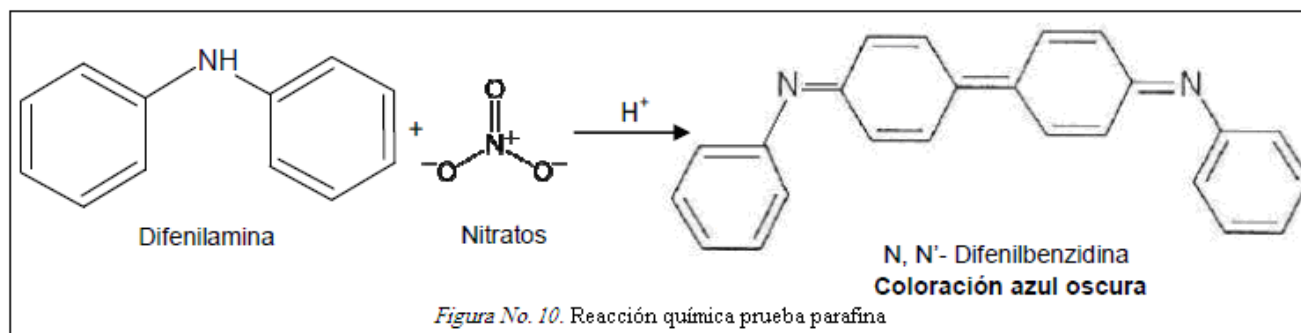
### **b) Prueba de parafina.**

En 1922, en la “Revista de Medicina Legal de Cuba”, se publicó por el Dr. José A. Fernández Benítez el artículo titulado “Consideraciones sobre las manchas producidas por los disparos de arma de fuego”, en el cual el autor recomienda el uso de la parafina para captar los productos nitrados en la mano de la persona sospechosa de haber disparado un arma de fuego, aplicado para identificar los compuestos nitrados el reactivo de Guttman (difenilamina-sulfúrica). Al respecto, es importante señalar que el procedimiento propuesto por Fernández Benítez fue una modificación del discurrido en 1913 por el Dr. Gonzalo Iturrioz y Font. <sup>(20, 31, 136, 167, 177)</sup>

Más tarde, aproximadamente en el año 1931, Teodoro González Miranda, del Laboratorio de Identificación Criminal de México, introduce en México el procedimiento de Fernández Benítez, después conocido con el nombre de “prueba de parafina”. <sup>(20, 31, 67, 100, 138, 180)</sup>

En los Estados Unidos de América se aplicó por vez primera el procedimiento de la parafina en el caso de Margarita Williams, y fue el Sheriff Ayres, del Buró de Homicidios de los Ángeles, California, el primer técnico norteamericano en usarlo, habiéndolo aprendido directamente de los profesores Benjamín Martínez y Teodoro González, distinguidos investigadores mexicanos. <sup>(20, 31, 135, 168)</sup>

En esta prueba se embebía la mano del sospechoso en parafina caliente y una vez que esta solidificaba se removía el molde y se rociaba con una solución al 0.25 por ciento de difenilamina en ácido sulfúrico concentrado. Si la reacción era positiva se producía una coloración azul oscura en la superficie del molde, ver figura 10. <sup>(20, 31, 40)</sup>



Actualmente en desuso, esta técnica se basa en identificar químicamente los derivados nitrados resultantes de la deflagración de la pólvora que pudieran haber maculado la mano de quien accionó el arma de fuego. <sup>(20, 31, 136)</sup>



## Ventajas

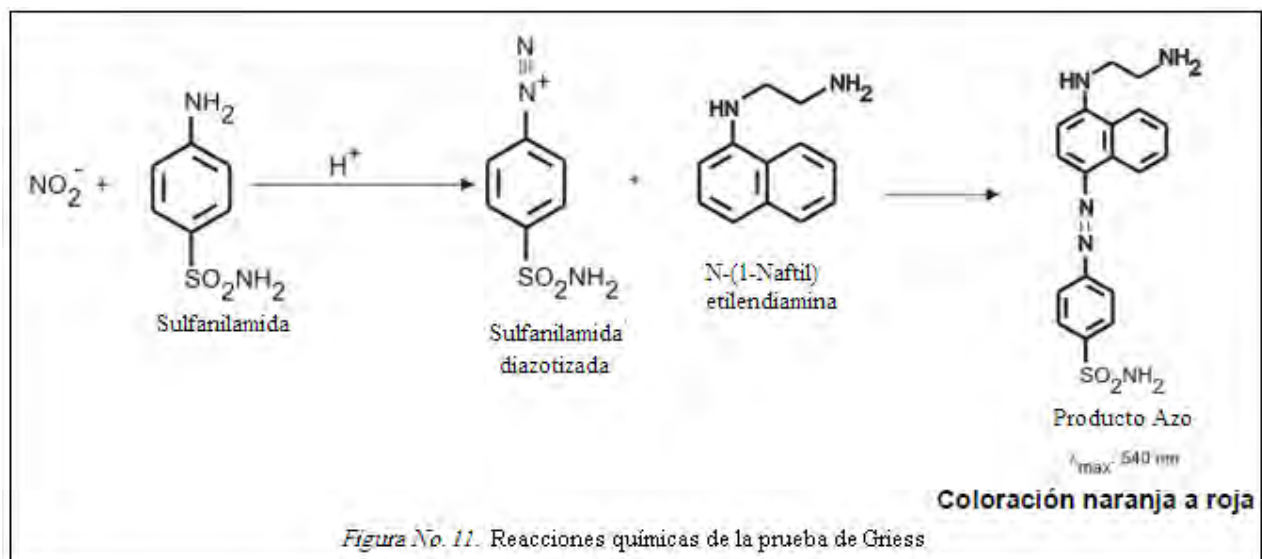
1. En su tiempo constituía el único método capaz de recabar información necesaria acerca de la presencia de restos de la deflagración de pólvora proveniente de un arma de fuego.
2. Los reactivos eran de fácil obtención. (20, 31, 136, 138, 177, 180)

## Desventajas

1. Los reactivos químicos que se utilizan no son específicos para los compuestos nitrados provenientes de la deflagración de un arma de fuego, pues reaccionan genéricamente con los compuestos nitrados e inclusive con sustancias que sin ser nitradas son eminentemente oxidantes.
2. Reporta un alto porcentaje de falsos positivos, muy probablemente en virtud de la elevada posibilidad de maculación con sustancias nitradas del medio ambiente.
3. Reporta con frecuencia falsos negativos, aún en aquellos casos en que se aplica la técnica poco tiempo después de haber disparado un arma de fuego.
4. Irritación de la piel a causa de los reactivos empleados. (20, 31, 100, 177)

### c) Prueba de Griess

Es la prueba clásica de disparo de un arma de fuego; consiste en investigar si en el interior del cañón han quedado residuos de pólvora producto del disparo. El fundamento de esta prueba es que la pólvora semicombustionada ha transformado el ión nitrato en ión nitrito. La reacción consiste en una diazotación de la sulfanilamida, en presencia del nitrito y una posterior copulación con una amina primaria cíclica (alfa naftiletilendiamina) formando una sal de estructura quinoide que presenta color naranja a rojo, ver figura 11. (20, 31, 67, 136, 138, 177)

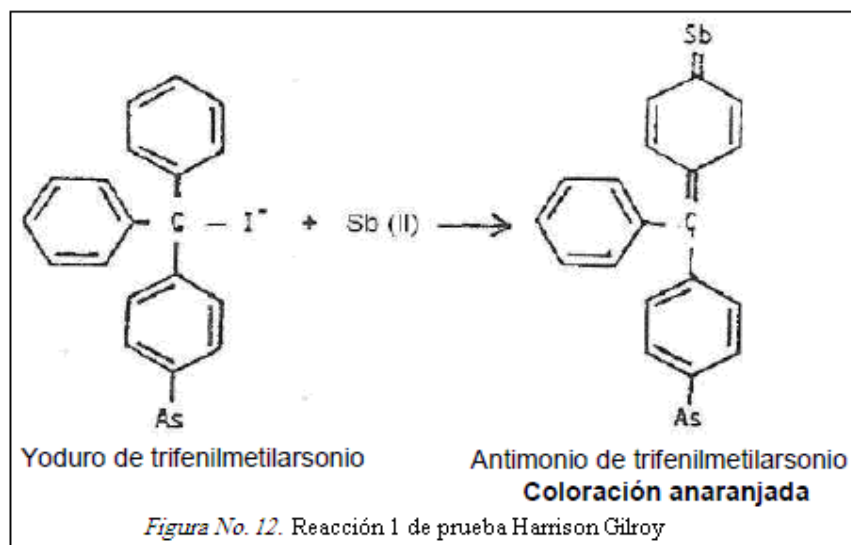


#### d) Prueba de Harrison Gilroy

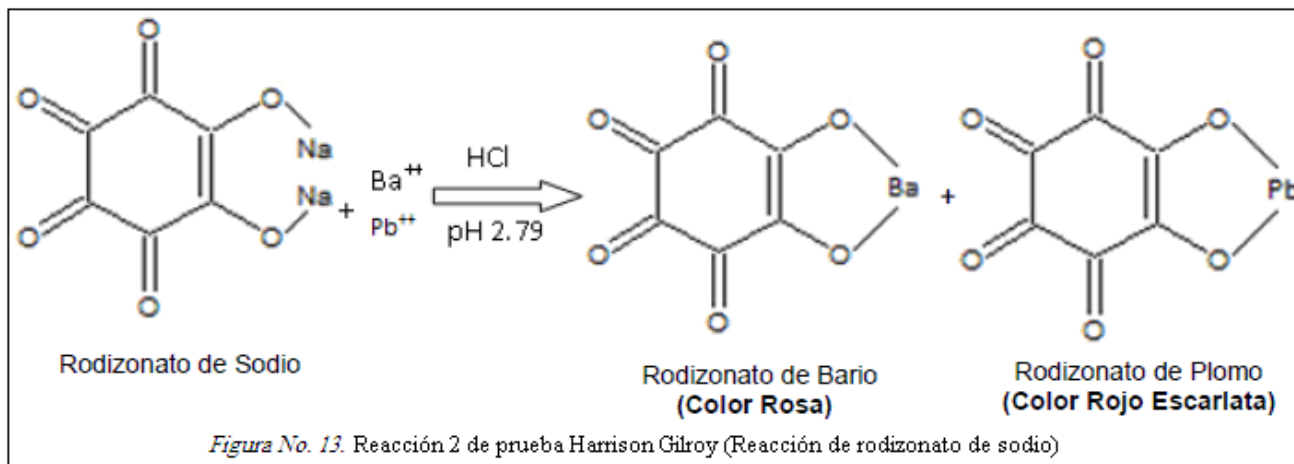
(Identificación de los cationes Plomo, Antimonio y Bario en las manos).

Cuando se realiza un disparo con arma de fuego se forma un doble cono de dispersión alrededor del arma, uno de los conos se dispersa hacia la parte delantera del arma y otro hacia la parte posterior, por ahora considérese éste último cono.<sup>(31)</sup> El escape de la pólvora incendiada, producirá partículas derivadas de dicha ignición, las cuales se salpicarán en la o las manos de quien realice un disparo, o bien, quien por alguna circunstancia tuviera en ese momento contacto con el arma. Estas partículas pueden ser derivados nitrados, así como los cationes de Pb (Plomo), Sb (Antimonio) y/o Ba (Bario).<sup>(20, 31, 67, 136, 137, 169, 177, 180)</sup>

Esta prueba emplea rodizonato de sodio para la identificación de Plomo y/o Bario y el uso de yoduro de trifenilmetilarsonio para identificar Antimonio en la mano o manos de quien disparó, ver figura 12<sup>(40)</sup>.



Tal identificación es posible en virtud de la coloración que resulta de las reacciones químicas que tienen lugar entre los elementos Bario y Plomo, los cuales son partes integrales de los cartuchos: Plomo del proyectil y Bario del fulminante, ver figura 13. A esta prueba se le conoce también como Harrison, ya que en el año de 1959 Charles H. Midkiff propone el uso de esta técnica colorimétrica conocida como Harrison Gilroy.<sup>(20, 31, 100, 136, 217)</sup>



La técnica usa el siguiente material y reactivos: tela blanca de algodón limpia, goteros, laminillas portaobjetos, ácido nítrico al 0.2 ó 0.5 por ciento, rodizonato de sodio al 0.2 por ciento, solución Buffer de tartratos a un pH de 2.79 y un microscopio. El método consiste en cortar la tela de algodón en cuadros de 2 cm<sup>2</sup> y humedecerlos con ácido nítrico al 0.2 por ciento para limpiar con dichos fragmentos de tela las regiones palmar y dorsal de ambas manos, fundamentalmente las zonas más frecuentes de maculación, como se observa en la figura 14.<sup>(20, 31, 67, 138, 177)</sup>



Se colocan los fragmentos de tela con las muestras en las laminillas portaobjetos y se agregan 2 gotas de solución Buffer y 2 gotas de rodizonato de sodio al 0.2 por ciento en cada uno de los fragmentos de tela anteriormente descritos. Finalmente, se realiza la observación de los fragmentos de tela de manera macroscópica y con la ayuda de un microscopio óptico, se pueden utilizar los objetivos 4x y 10x.<sup>(20, 31, 177)</sup>

Los resultados se interpretarán de la siguiente manera:

b) Se considera una prueba positiva si al desaparecer la coloración amarilla del Rodizonato de sodio, se observan partículas microscópicas de coloración rosa, lo cual indica la presencia de  $Ba^{+2}$ . Partículas microscópicas de coloración roja escarlata indicará la presencia de  $Pb^{+2}$ . La mezcla de ambos colores indicará la presencia de  $Ba^{+2}$  y  $Pb^{+2}$ . Ver figura 15. <sup>(20, 31)</sup>

c) La observación nula de puntos coloreados, minutos después de haber colocado sobre los fragmentos de la tela el rodizonato de sodio, se clasifica como un resultado Negativo. <sup>(20, 31, 140)</sup>



Figura No. 15. Tela positiva a prueba de rodizonato

Cuando se observa de manera macroscópica coloración rosa o rojo sobre la tela, se trata presumiblemente de contaminación debido a contacto con Plomo o Bario por exposición indebida de la muestra, por ejemplo, dan resultados positivos a la prueba las personas que trabajan con tuberías, pólvora, y las víctimas de un disparo por arma de fuego, debido al disparo a corta distancia y la protección con los brazos. Esta prueba también puede realizarse rociando con spray el reactivo rodizonato diluido en agua, la formación del color rosa-rojo indica la presencia de Plomo. Se puede confirmar la presencia de Plomo con ácido clorhídrico diluido, el color rojo se torna azul, ver figura 16. <sup>(20, 31, 136, 180)</sup>



Figura No. 16. Prueba de rodizonato con ácido clorhídrico

### Ventajas

- La sensibilidad para Bario es de 0.25 microgramos de Bario en una dilución límite de 1: 200,000
- La sensibilidad para Plomo es de 0.1 microgramos de Plomo en dilución 1:5000 000.
- Es una prueba colorimétrica de fácil aplicación
- Se ha revelado satisfactoria para la detección tanto de Bario como de Plomo, incluso cuando dichos elementos se encuentran juntos. <sup>(20, 31, 109)</sup>

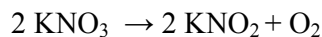
### Desventajas

- El resultado positivo puede depender de la fuga de gas en el arma llegando a presentarse falsos negativos. <sup>(20, 31, 100, 136)</sup>

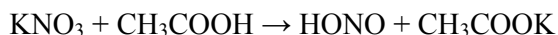
### e) *Prueba de Walker*

Esta prueba tiene por objeto identificar la presencia de nitritos en la ropa, alrededor del orificio de entrada del proyectil de arma de fuego, a fin de determinar si el disparo fue próximo o a una distancia tal que no permita la maculación por la pólvora. <sup>(20, 31, 67, 169)</sup>

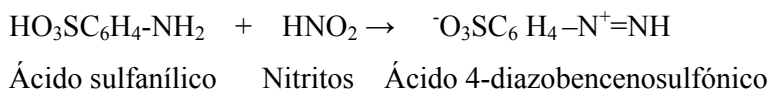
Cuando se produce un disparo por arma de fuego se desprenden, como resultado de la deflagración de la pólvora, derivados nitrogenados provenientes del nitrato de potasio:



Por tanto, el nitrito de potasio se deposita alrededor del orificio de entrada del proyectil cuando el disparo se efectúa a una distancia corta. Este compuesto se puede identificar mediante la reacción química que se desarrolla sobre una hoja de papel fotográfico, el cual fue previamente tratado con una solución de alfa-naftilamina y ácido sulfanílico, y sometido posteriormente a la acción del ácido acético para formar el ácido nitroso y la sal de potasio correspondiente: <sup>(20, 31, 169, 177)</sup>



Es decir, los nitritos se transforman en ácido nitroso, formando un diazocompuesto de color naranja que se aprecia como un puntilleo sobre la superficie del papel fotográfico desensibilizado. <sup>(20, 136)</sup>

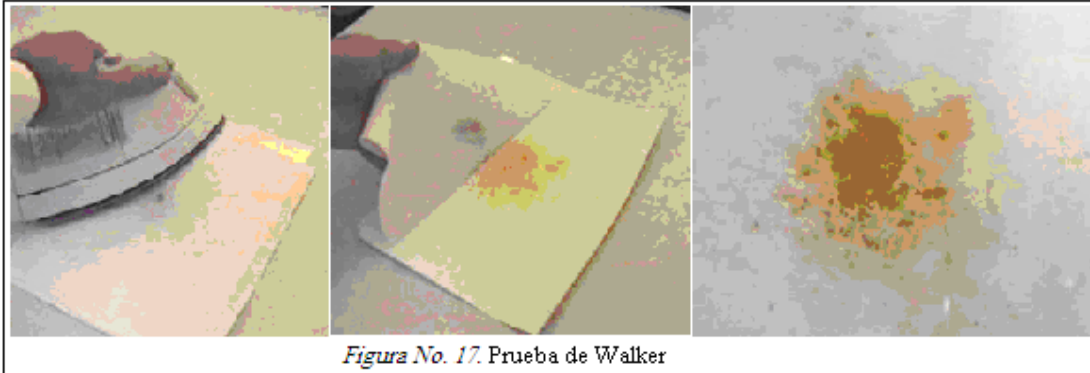


El papel fotográfico se desensibiliza en una solución de hiposulfito, durante tres minutos. Después se lava durante tres minutos, y finalmente se deja secar. A continuación, se procede a aplicar sobre su superficie gelatinosa la solución de ácido sulfanílico, cuidando de que se distribuya uniformemente en toda la superficie. Para lograr este resultado se aplica la solución con un algodón embebido. Una vez que esta se ha secado, se procede a untar la solución de alfa-naftilamina. En esta forma queda preparado el papel fotográfico, siendo recomendable hacerlo momentos antes de hacer la prueba. <sup>(20, 31, 135, 138)</sup>

A continuación se procede de la siguiente forma:

- Sobre una mesa se coloca el papel fotográfico con la superficie gelatinosa hacia arriba.
- La parte problema de la prenda de vestir se pone sobre la superficie gelatinosa de papel fotográfico.
- Con un lápiz de grafito se marca en el papel fotográfico el orificio dejado por el proyectil.
- Sobre la prenda, se coloca un lienzo delgado y limpio previamente humedecido en la 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 o 10 minutos.
- Finalmente, se retiran con cuidado todos y cada uno de los objetos que se colocaron sobre el papel fotográfico, ver figura 17. <sup>(20)</sup>



### **Interpretación**

La prueba se considera positiva cuando se observan en el papel fotográfico puntos de color rojizo o rosado, los cuales, según a la que se haya hecho el disparo, varían en tamaño, número y distribución. <sup>(20, 31)</sup>

### **Ventajas:**

La reacción química que se efectúa entre la alfa-naftilamina y el ácido sulfanílico con los nitritos es altamente específica, en virtud de que ningún otro radical produce esta reacción. Por lo tanto no es posible obtener falsos positivos. <sup>(20, 31, 177)</sup>

### **Desventajas**

- Daniel Graham hace la objeción de que las fibras de algunos tipos de ropas reaccionan con los reactivos químicos utilizados, enmascarando por lo tanto los resultados.
- La prueba sólo detecta disparos que hayan tenido una distancia menor a un metro aproximadamente. <sup>(20, 31, 112)</sup>

Por último, la prueba de Walker (determinación de la distancia probable a la que se realiza un disparo con un arma de fuego) tiene como objeto identificar la presencia de nitritos alrededor del orificio de entrada provocado por un arma de fuego, a fin de determinar si el disparo fue efectuado próximo a una distancia al que no permita la maculación de residuos de pólvora. Dicha técnica se basa en la impregnación de las superficies próximas al cono que se dispersa hacia la parte delantera del arma de fuego. Estas superficies pueden ser prendas de vestir, piel, papel, etc. <sup>(4, 20, 31, 67, 136, 180)</sup>

### 3. Pruebas de confirmación (análisis instrumental) para residuos inorgánicos

#### a) *Análisis por activación de neutrones*

Esta técnica se basa en detectar, mediante su activación en un reactor nuclear, el Bario y el Antimonio que pudieran haber maculado la mano de quien disparo un arma de fuego. Estos elementos, al transformarse en radioactivos, emiten rayos gamma de longitudes de onda perfectamente definidas, permitiendo su identificación y cuantificación por las características del espectro. (18, 20, 31, 75, 81, 90, 124, 136)

El sistema consiste en un espectroscopio de rayos gamma, un detector con suministro de alto voltaje, un amplificador de señal, un convertidor de señal análogo-digital, un analizador multicanal y un dispositivo de salida. El análisis por activación neutrónica se fundamenta en la identificación y medida de las radiaciones emitidas por Radioisótopos producidos artificialmente. Por consiguiente hay dos etapas esenciales, a saber: (18, 20, 75, 81, 100, 124)

- 1- Producción de radiactividad artificial mediante reacciones nucleares, lo que se puede conseguir con diferentes instrumentos siendo el más utilizado, el Reactor nuclear.
- 2- Identificación y medida de las radiaciones, tan pronto como comienza a producirse átomos radioactivos, empieza también a desintegrarse, entonces llega un momento en que la producción y la desaparición son iguales por lo que no valdría la pena irradiar más tiempo la muestra que se desea analizar. Ver figura 18. (18, 20, 81, 113)

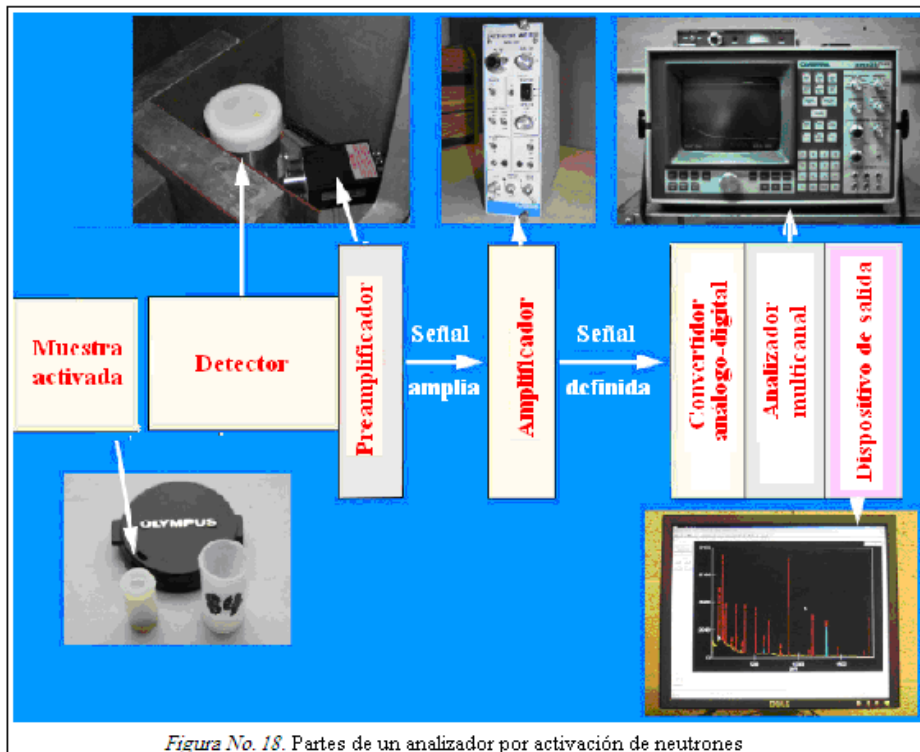


Figura No. 18. Partes de un analizador por activación de neutrones

Esta técnica puede ser también utilizada para el análisis elemental de composición de pinturas, análisis elemental de suelos, identificación de origen de muestras, envenenamiento por arsénico, mercurio, selenio y Antimonio; determinación de residuos de pólvora, determinación de Bario, Antimonio y cobre en disparo de armas de fuego, investigación científica de control de calidad, estudios de contaminación. <sup>(18, 20, 31, 114, 125)</sup>

Se han reportado una serie de problemas con el AAN; la técnica no puede aplicarse al análisis de Pb, las muestras deben ser irradiadas, lo que requiere un reactor nuclear como una fuente de neutrones, se requiere personal capacitado para llevar a cabo el procedimiento de análisis <sup>(192)</sup>, y también es una técnica costosa y que consume tiempo <sup>(209)</sup>.

#### **Ventajas:**

- Posee una muy elevada sensibilidad y por ende una muy baja incidencia de falsas positivas.
- Un espectro gamma de alta resolución permite medir la energía de las radiaciones con mucha precisión, pudiéndose diferenciar emisiones con energías muy próximas, evitándose las interferencias. <sup>(18, 20, 82, 124)</sup>

#### **Desventajas:**

- Si no se aplica pocas horas después de efectuado el disparo, la incidencia de falsos negativos es muy alta.
- Se utiliza para análisis elemental atómico, no puede utilizarse para análisis de compuestos multielementales.
- Está limitada por la necesidad de estar próximo a un Centro Nuclear dotado de un reactor nuclear.
- Para cuantificar los elementos por las radiaciones emitidas se necesita de espectrómetros gamma modernos con una electrónica muy sofisticada y muy exigente en cuanto a su operación y mantenimiento.
- Se necesita también personal muy capacitado ya que esta técnica analítica requiere planificación de las irradiaciones, tiempos de decaimiento y de contaje, interpretación de los resultados y supervisión del funcionamiento de la instrumentación. <sup>(18, 20, 75, 81, 90, 114, 125, 136)</sup>





Figura No. 19. Microscopio electrónico de barrido

**b) Microscopia Electrónica de Barrido con Espectrometría de Rayos X (MEB-EDX ó SEM-EDX)**

En esencia el procedimiento consiste en que con el microscopio electrónico de barrido, los residuos de referencia son identificados a través de su forma y tamaño, y su composición química puede ser determinada mediante espectrometría de rayos x, ver figura 19. (4, 20, 79, 124)

Es una técnica instrumental que permite observar, medir a escalas micrométricas y determinar cualitativa y cuantitativamente la composición química de materiales sólidos. (4, 20, 167)

El principio de funcionamiento del microscopio electrónico consiste en un haz de electrones que barre la superficie de una muestra, produciendo la emisión de

electrones secundarios; la intensidad de los electrones secundarios emitidos depende de la topografía de la superficie y de su composición, lo cual, permite construir una imagen de alta resolución de la superficie de la muestra, a medida que el haz primario recorre la muestra. Dicho haz produce la emisión de rayos X de la muestra, la energía de esos rayos es característica de los elementos químicos presentes en la muestra, haciendo posible obtener un análisis químico del área bajo observación.

Es importante conocer que los RDAF, desde el momento que son liberados, pasan a través de varios cambios y toman, finalmente, estructuras características. La mayoría de las partículas caen en un rango de diámetro entre 0.1 y 10  $\mu\text{m}$ , generalmente con forma de esferas, pero por sus características superficiales pueden distinguirse tres categorías morfológicas: a) esferas regulares (Partículas GSR), b) esferas irregulares y c) esferas nodulares obtenidas de las manos de una persona dedicada a la reparación de frenos de vehículos, ver figura 20. (4, 20, 80, 136)

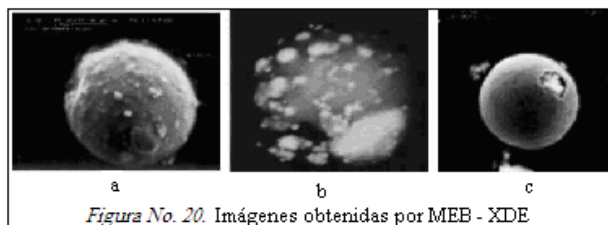


Figura No. 20. Imágenes obtenidas por MEB - XDE

La ventaja que tiene la MEB con detector de rayos X sobre las demás técnicas de análisis confirmativas es la capacidad de analizar las partículas individuales de RDAF inorgánicos de ambas maneras: tanto morfológica como química. Resulta problemático para las técnicas elementales confirmativas que las concentraciones totales de las muestras de compuestos específicos (por lo general Pb, Ba y Sb) deben estar por encima de la concentración mínima determinada para concluir un resultado positivo. Por lo tanto, debido a las pequeñas concentraciones de RDAF que se encuentran a menudo en la investigación de casos, muchos casos que implican tales técnicas de análisis se determinan como inconclusas. Un problema adicional con el análisis confirmativo recae en el hecho de que los elementos analizados no se encuentran exclusivamente en los RDAF y, por lo tanto, los niveles elevados de estos compuestos en la mano de un sospechoso no deben ser tomados como evidencia concluyente de que se ha disparado un arma de fuego <sup>(250)</sup>.

Brozek-Mucha <sup>(24)</sup> utilizó MEB-EDX para examinar las diferencias entre los residuos inorgánicos aéreos y de las vainas de cartuchos. Tanto las similitudes como las diferencias se observaron en los dos tipos de residuos. Se informó que la composición de un residuo está influenciada por dos factores principales:

- La dirección del movimiento de los productos en expansión de la combustión de pólvora en la fase de balística interna.
- El tipo de materiales que se utilizaron para la construcción de la pistola y la munición.

Lebiedzik y Johnson <sup>(117)</sup> reportaron el uso de indicadores específicos morfológicos y elementales dentro de las partículas inorgánicas de RDAF para diferenciar entre diferentes armas de fuego utilizadas para disparar una ronda, el material de la vaina y de bala de la munición y, finalmente, diferenciar un tipo de munición de otro. Veintiún elementos, junto con 60 tipos de municiones fueron evaluados por análisis de partículas individuales utilizando MEB, con el análisis microscópico automatizado de imágenes de rayos X.

Se informó que, en condiciones ideales, es posible diferenciar entre los residuos producidos por armas de fuego con cañones de acero inoxidable, acero de base de carbono y los cañones de titanio. Se puede estimar el calibre de las municiones y se pueden determinar los materiales utilizados en la bala y la vaina de un cartucho.

Miyauchi y col. <sup>(149)</sup> utilizaron MEB-EDX para analizar 20 tipos diferentes de pólvoras sin humo para munición. Se encontraron todos estos metales: Cu, Si, K, S, Al, Ca, Fe, Cl, Ba y Zn. Se sugirió que las pólvoras pueden contribuir a los residuos inorgánicos en un grado mayor de lo que se creía anteriormente.

Collins y col. <sup>(38)</sup> reportaron el análisis de fragmentos de vidrio en los RDAF inorgánicos en municiones calibre 0.22. Se encontraron partículas que contienen fragmentos de vidrio en manos de tiradores, con tamaños que varían desde 2 hasta 100  $\mu\text{m}$ . Se describieron partículas que poseían morfologías indicativas de la fusión de Pb y Ba con compuestos de vidrio de diferentes viscosidades. Se reportó que tales partículas proporcionan un área de interés que puede permitir la discriminación entre los RDAF inorgánicos y las partículas similares a RDAF provenientes del medio ambiente. Sólo se determinó que los frenos automotrices son una fuente potencial de partículas similares.

Uno de los mayores inconvenientes para el análisis por MEB fue la búsqueda de partículas manual dentro de las muestras, que resulta tediosa y tardada. La introducción de programas de búsqueda de RDAF automatizados ha eliminado este problema, reduciendo el tiempo total de la búsqueda para una muestra, liberando al operador del MEB para realizar otras tareas y reduciendo el número de posibles fuentes de error humano <sup>(244)</sup>.

El análisis de los RDAF inorgánicos puede proporcionar una gran cantidad de información. Sin embargo, en algunos casos en que los residuos inorgánicos no están presentes en una muestra, o sólo están presentes en concentraciones relativamente bajas, los componentes de los RODAF pueden ser utilizados. Incluso cuando los residuos inorgánicos están presentes en grandes concentraciones suficientes como para ser útiles, el análisis de RODAF puede proporcionar información complementaria y adicional que puede fortalecer el valor probatorio de una muestra <sup>(146)</sup> y, potencialmente, proporcionar medios adicionales de diferenciación entre RDAF y residuos originarios del medio ambiente.

**Ventajas:** <sup>(4, 20, 136)</sup>

- Actualmente son numerosos los laboratorios que cuentan con la aplicación de microscopía electrónica y espectrofotometría de rayos x por lo que ya no es tan inaccesible esta técnica.
- Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra.
- Es uno de los equipos con mayor resolución, mayor número de señales y mayor información obtenida
- Se obtienen imágenes tridimensionales, con detalles de profundidades de superficie.

**Desventajas:** <sup>(4, 20, 100, 136)</sup>

- Complicada aplicación, lo que requiere un lugar especial y eso genera costos elevados.
- Requiere de la destrucción de la muestra por el proceso de fijación y secado.
- Requiere de personal especializado para su manejo.

### c) *Plasma acoplado inductivamente con espectrómetro de masas (ICP-MS)*

El ICP-MS es una técnica que ha sido aceptada ampliamente como técnica de análisis inorgánico. En su aplicación espectroscópica se da el nombre de plasma a un gas parcialmente ionizado, eléctricamente neutro en su conjunto y confinado en un campo electromagnético, ver figura 21. Sus temperaturas (4,000-10,000 ° K) son notablemente superiores a las flamas químicas, lo que constituye la base del interés de su aplicación como fuente de emisión en espectroscopia. <sup>(17, 20, 86, 168, 172, 186)</sup>



*Figura No. 21. Plasma acoplado inductivamente con espectrómetro de masas (ICP-MS)*

Se fundamenta en que los elementos poseen electrones de valencia, los cuales, al ser excitados por una fuente de energía, como lo es el plasma lo absorben; este estado de mayor energía es altamente inestable por lo que los electrones tienden a regresar a su estado basal, emitiendo la energía que antes habían absorbido; cada elemento emite radiación a longitudes de onda características. La cantidad de energía emitida por la muestra es directamente proporcional a la concentración del elemento en la misma. Las muestras son introducidas al plasma como un aerosol suspendido en gas argón para generar iones cargados del elemento a analizar y estos iones son dirigidos a un espectrómetro de masas para ser separados de acuerdo a su relación carga/masa. <sup>(17, 20, 40, 86, 172, 186)</sup>

El plasma acoplado inductivamente (ICP) es una técnica de análisis confirmativo que se utiliza generalmente para analizar trazas de Pb, Ba y Sb en los residuos del pistón o iniciador <sup>(209)</sup>.

Koons <sup>(107)</sup> reportó el uso del ICP acoplado a espectroscopia de emisión atómica (EEA) para el análisis de los niveles de Ba en hisopo. Se determinó que el método es más exitoso que la EAA previamente utilizada, debido a la ausencia de interferencia que causan los componentes comunes de hisopo, un amplio rango dinámico lineal, y una buena precisión y exactitud (se determinó que los límites de detección para el Bario, definidos a partir de la eliminación del nivel de ruido tres veces sobre la línea base, son 0.002 µg / mL para EAA y 0.0008 µg / mL para ICP-EEA. Se reportaron desviaciones estándar relativas de las mediciones múltiples de la misma solución que tiene una concentración de Bario de 0.05 µg / mL de 5 por ciento al 10 por ciento para EAA y menos de 1 por ciento con ICP-EEA).

Koons <sup>(108)</sup> también reportó el uso de la ICP-MS para el análisis de los residuos procedentes de los iniciadores. Este método fue elegido debido a los límites de detección superiores en comparación con el ICP-EEA y EAA-horno de grafito (EAAHG) (0.052, 0.020 y 0.14 ng / mL para Sb, Ba y Pb, respectivamente) y los tiempos de análisis son más rápidos que EAAHG. El uso de MS permite la detección de varios isótopos para cada uno de los elementos de interés (Pb, Ba, Sb). Se reportó que el ICP-MS resulta potencialmente útil en varias áreas: en la determinación de los niveles de elementos adicionales que pueden estar asociados con el manejo de un componente de arma de fuego o municiones, o elementos que pueden estar presentes en municiones específicas, tales como el estroncio presente en algunos iniciadores no tóxicos, cobalto en balas Nyclud, o cobre, níquel o zinc en balas encamisadas.

El ICP-MS también proporciona la posibilidad de investigar el origen y distribución de los isótopos de Pb derivados del iniciador <sup>(108)</sup>.

Steffen y col. <sup>(220)</sup> compararon el uso de ICP-MS en conjunción con el MEB-EDX. Siguiendo el análisis por MEB, las partículas de RDAF que se encontraban en el soporte adhesivo se disolvieron utilizando HNO<sub>3</sub> al 2 por ciento v / v en agua nanopura. Las proporciones de los isótopos de Pb se determinaron a partir de ocho iniciadores de municiones de base de Plomo. Las comparaciones de las proporciones mostraron ser prometedoras y algunos de los iniciadores de base de Plomo pueden distinguirse uno de otro. Sin embargo, tal método no se recomienda para los casos del trabajo diario, siendo ambos consumidores de tiempo y destructivos de las muestras.

Zeichner <sup>(261)</sup> investigó las proporciones de los isótopos de Plomo en RDAF inorgánicos utilizando el colector múltiple de ICP-MS (CM-ICP-MS). Se reportó que los niveles de isótopos de Plomo fueron encontrados como potencialmente útiles en determinados tipos de escenarios, por ejemplo, en una balacera en la que varias armas de fuego y municiones son disparadas. Se informó que existe la posibilidad de vincular un agujero de bala con el arma de fuego que dispara la bala. Sin embargo, se reportaron problemas con la “memoria de Plomo”: incluso después de se realiza una limpieza a fondo de un arma de fuego, algunas cantidades de Pb de disparos anteriores se mantiene dentro del arma, y contribuye a los residuos de los siguientes disparos. Se reporta que esta memoria reduce los niveles de asociación entre los residuos recogidos del cañón de arma de fuego y los restos de la munición disparada (de bala y la vaina).

Sarkis <sup>(202)</sup> empleó espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo de sector magnético de alta resolución (ICP-MS-SM-AR) para determinar los niveles de Pb, Ba y Sb en muestras de residuos, lo que permite la identificación de estos elementos en concentraciones tan bajas como 1 ng / mL.

Se utilizaron gráficas ternarias para visualizar mejor los resultados y permitir las comparaciones directas entre los porcentajes relativos de los tres compuestos de interés en diferentes muestras. Se reporta que tales gráficas proporcionan una fuerte evidencia sobre los orígenes de componentes de la muestra en las manos (provenientes de RODAF o del medio ambiente).

### **Ventajas**

- Técnica muy versátil, ya que puede determinar hasta 72 elementos metálicos simultáneamente en un tiempo de aproximadamente 2 minutos, no presenta interferencias de matriz debido a las altas temperaturas alcanzadas por el plasma. <sup>(180)</sup>
- El ICP permite realizar un barrido simultáneo o secuencial según el tipo de construcción entregando un reporte analítico en solo minutos, a diferencia del proceso analítico del AA que es muy laborioso.
- Permite construir curvas de calibración a mayores o menores concentraciones del analito obteniendo excelentes correlaciones concentración versus intensidad (medidos en cuentas por segundo).
- No requiere de cambio de lámparas, solo ajustes del monocromador cada cierto tiempo. Las longitudes de onda que se manejan dentro del sistema permite una resolución de hasta 0.5 nm. <sup>(17, 20, 31, 86, 126, 136, 172, 186)</sup>

## **4. Métodos de análisis orgánico**

Hasta el año 1997, el análisis de RODAF se ha revisado en detalle con anterioridad <sup>(146)</sup>. Por lo tanto, los trabajos realizados hasta 1997 serán cubiertos brevemente, mientras se dirigirá más atención hacia el trabajo publicado después de este punto. Las técnicas cubiertas anteriormente, donde no fueron encontrados artículos destacados adicionales durante la elaboración de esta revisión no están incluidas.

### **a) Cromatografía de gases**

La cromatografía de gases acoplada a un número de diferentes detectores se ha aplicado a análisis de RODAF, incluyendo la ionización de llama, el analizador de energía térmica (TEA), de captura de electrones, y el espectrometría de masas (MS). El TEA ha sido el más utilizado para el análisis de RODAF.

Andrasko y col. <sup>(6)</sup> reportaron el uso de CG-TEA y CG-MS para la detección de diversos componentes y productos de degradación de pólvoras sin humo en los cañones de las armas de fuego después de los tiroteos de prueba. Se empleó CG-TEA para el análisis de muestras y se utilizó CG-MS para identificar algunos de los compuestos de interés.

Zeichner <sup>(259)</sup> evaluó el valor de la CG-TEA y CG-MS junto con la espectrometría de movilidad iónica (EMI) para el análisis de RODAF. La CG-TEA mostró un buen nivel de sensibilidad para los compuestos de interés. Los límites de detección fueron: 0.2 ng para nitroglicerina (NG), 0.05 ng para 2,4 dinitrotolueno (DNT) y 0.05 ng para 2,6-DNT. Se informó que la sensibilidad considerablemente menor del CG-TEA para la NG en comparación con DNT se debía a la descomposición térmica de la NG en la columna de CG, creando una no linealidad en la altura del pico de NG en función de la concentración, en particular cuando se aproxima al límite de detección. Con un aumento en la longitud de la columna (de 15 a 30 m) se obtuvieron dos picos para la NG, un segundo pico más pequeño que se determinó como 1,2-glicerildinitrato (GDN), un producto de descomposición térmica de la NG. Se reporta que esta descomposición resulta inconveniente a la sensibilidad. Sin embargo, la presencia de estos dos picos aumentó la probabilidad de identificar NG mediante CG-TEA. Se utilizaron dos sistemas de CG-MS para analizar mezclas estándar, cuyos detalles se pueden encontrar en otro documento <sup>(259)</sup>. Ninguno de estos sistemas se ha optimizado para el análisis de explosivos, sin embargo, los límites de detección para los compuestos de interés se reportaron en cantidades de nanogramos. Ningún ejemplo de caso de investigación, que haya sido encontrado positivo para la presencia de NG por CG-TEA, pudo ser confirmado por CG-MS.

Por lo tanto, se reportó que la CG-MS no era lo suficientemente sensible para la mayoría de los casos de investigación en la vida real. La EMI se mostró como una buena técnica complementaria para la CG-TEA para la detección de RODAF.

Kirkbride y col. <sup>(103)</sup> informaron el uso de CG-MS para la detección de compuestos explosivos, muchos de los cuales se pueden encontrar en las municiones de armas de fuego. Como informó Zeichner <sup>(259)</sup>, los límites de detección para muchos de los compuestos eran varios nanogramos (NG 10 ng, TNT 10 ng, Ciclonita (RDX) 10 ng, tetranitrato de pentaeritritol [PETN] 0.5 ng).

Se ha reportado un método potencialmente útil para el análisis combinado de los RDAF inorgánicos y orgánicos por MEB-EDX, y CG-TEA y EMI <sup>(257)</sup>. Las muestras fueron recolectadas en portamuestras de aluminio y el análisis inorgánico llevado a cabo por MEB-EDX. Las muestras se extrajeron a continuación, desde el portamuestras con una mezcla de agua / etanol (80 / 20) a 80 ° C con sonicación durante 15 min, seguido por extracción adicional con cloruro de metileno y concentrado por evaporación para el análisis de RODAF por CG-TEA y EMI <sup>(257)</sup>.

Las técnicas de cromatografía de gases sufren de la incapacidad para analizar nitrocelulosa (NC), ya que no es suficientemente volátil. Su introducción (como un componente principal) a una columna de CG también puede acelerar el deterioro del rendimiento de la columna <sup>(259)</sup>. Los ésteres de nitrato que se encuentran frecuentemente en los RODAF son también incompatibles con la condición habitual de los sistemas de CG, debido a su inestabilidad térmica. Tales compuestos se descomponen en las columnas mal preparadas. Se ha informado que el PETN sufre particularmente de esto <sup>(146)</sup>. También se ha informado que la CG es inadecuada para el análisis de los estabilizadores tales como N-nitrosodifenilamina porque las temperaturas implicadas en tales sistemas puede causar denitrozación de la difenilamina (DFA) <sup>(58, 148)</sup>.

### **b) Cromatografía de líquidos de alta resolución**

La CLAR ó HPLC se ha aplicado a análisis de RODAF con varios tipos de detector. La NG, el 2,4-DNT, y la DFA han sido analizados por detección electroquímica <sup>(19)</sup>. Lloyd <sup>(122)</sup> aplica la detección amperométrica en un electrodo de gota de mercurio, y la detección coulométrica en los electrodos porosos de carbono para el análisis de NG y DFA cromatografía de exclusión de tamaño / PMDE para NC.

Speers y col. <sup>(218)</sup> informaron de la utilización de la CLAR-PMDE y la CG-MS en el análisis de los residuos orgánicos de la pólvora combinado con MEB-EDX para el análisis de los residuos inorgánicos. La CLAR-PMDE se utilizó para detectar la NG y el 2,4-DNT (el CG-MS para DFA, etilcentralita [EC], y metilcentralita [MC]). El análisis de los residuos de los componentes orgánicos demostró dar resultados más positivos que el análisis inorgánico. Se reportó que el análisis combinado de ambos tipos de residuos produce los resultados más útiles y de gran alcance. La CLAR-PMDE y la CG-TEA también se han usado en conjunción con un otros métodos <sup>(102)</sup>.

Laza y col. <sup>(116)</sup> reportaron el uso de CL-MS/MS para el análisis cuantitativo de los estabilizadores comunes de la pólvora en RODAF. Los residuos se recolectaron de manos de los tiradores con gasas de algodón (etanol, agua 75/25 por ciento v / v). Se utilizó una técnica de EFS para la concentración y purificación de las muestras. La DFA, N-nitrosodifenilamina (N-NDFA), 4-nitrodifenilamina (4-NDFA), 2-nitrodifenilamina (2-NDFA), Akardita II (AKII), Methylcentralita (MC), y la EC, se han resuelto todas a partir de mezclas estándares utilizando monitoreo de múltiples reacciones, permitiendo la presencia de iones precursores en las muestras que se analicen y, por tanto, la identificación de los compuestos de interés correspondientes. Se reportaron límites de detección de 0.29, 0.27, 0.34, y 0.21 nmol / L para la DFA, N-NDFA, 4-NDFA, y 2-NDFA, respectivamente. La EC, así como la MC tenían un límite de detección de 0.07 nmol / L y se determinó un límite de detección de 1,3 nmol / l para AKII.



Convertidos en la cantidad equivalente de compuestos de interés inyectados a la columna, los límites de detección fueron de 5, 6, 20, 27, 32, 34 y 115  $\mu\text{g}$  inyectados a la columna para EC, MC, 2-NDFA, N-NDFA, 4-NDFA, DFA, y AKII, respectivamente. Se determinó que el método era muy sensible para las centralitas (EC y MC) y los resultados ineficientes para AKII fueron vinculados a problemas con los niveles de recuperación durante la EFS. El análisis de las muestras tomadas de las manos de los tiradores confirmó que el método era adecuado para el análisis rutinario de RODAF. Sin embargo, se informó que se requiere de la investigación adicional en la longevidad de los componentes de RODAF en las manos de los tiradores antes de que pudiera determinarse el verdadero valor de esta técnica.

Xu y col. <sup>(252)</sup> desarrollaron una combinación de tres sistemas: CLAR-ionización atómica a presión (IAP)-MS para el análisis de 21 compuestos nitroaromáticos, nitraminas, y ésteres nítricos, algunos de los cuales pueden ser encontrados en las municiones de arma de fuego. Se reportaron límites de detección para la mayoría de los compuestos entre 0.012 y 1.2 ng. También se determinó que el método es superior a otro desarrollado previamente que utiliza CLAR-ionización termo-spray-MS, permitiendo un intervalo de detección mayor y un aumento en la selectividad por un factor de diez. Se reporta el método de HPLC-IAP-MS como estable, específico y reproducible.

Mathis y McCord <sup>(143)</sup> informaron de la aplicación de CL de fase reversa-ionización por electro spray-MS para la comparación de los aditivos orgánicos en varias pólvoras sin humo. Se determinó que el método es útil en el análisis de las variaciones de composición en las pólvoras sin humo.

Cascio y col. <sup>(33)</sup> compararon la CLAR y la cromatografía micelar electrocinética capilar (CMEC), también llamada Electroforesis capilar con cromatografía micelar, por su capacidad para analizar RODAF. Los resultados indicaron que ambas, CLAR de fase inversa y CMEC con detectores de UV eran capaces de resolver mezclas estándar de los componentes orgánicos de las pólvoras sin humo. El análisis estadístico mediante el test de correlación de Spearman mostró que los patrones separados de los dos sistemas están altamente correlacionados. Debido a la amplia gama de analitos detectados, una mejor aptitud para la detección de arreglo de diodos, y el reducido costo de operación de la CMEC, la detección UV de arreglo de diodos parecía particularmente interesante como técnica de detección.

### **c) Cromatografía en capa delgada**

La Cromatografía en Capa Fina (TLC) es una de las técnicas más simples y utilizadas.

Inicialmente era empleada para separar nitrocelulosa de nitroglicerina, posteriormente para separar triacetina y 2-nitrodifenilamina. <sup>(20, 31, 136)</sup>

### **d) Fluorescencia de Rayos X**

El análisis por fluorescencia de rayos X es utilizado principalmente para investigar la composición elemental en una muestra característica de RDAF, determinar la distancia y dirección del disparo, así como establecer la mano con la cual se sostuvo el arma al momento de percutir el arma. <sup>(13, 20, 31)</sup>

La fluorescencia de rayos X posee tanto ventajas como desventajas: es menos sensible que el análisis de emisión y absorción atómica, sin embargo, las ventajas de esta técnica son: velocidad, disminución del error, fácil preparación de la muestra (en muchos casos la muestra puede ser analizada sin un pretratamiento) y es una técnica no destructiva. <sup>(13, 20, 31, 136, 180)</sup>

### **e) Electroforesis capilar**

La Electroforesis Capilar (CE) ha sido usada para el análisis de compuestos explosivos y RDAF, aceites y explosivos; se basa en las distintas movilidades de sustancias con carga eléctrica, bajo influencia de un campo eléctrico, en un medio conductor. Cuando se aplica un campo eléctrico a una solución de iones, cada uno de ellos se dirige al electrodo de carga opuesta con una velocidad que depende no solo del campo eléctrico sino también de la carga del ion, su tamaño y la forma del mismo; las diferencias en estos factores determinan la movilidad y, por tanto, la separación de las sustancias. <sup>(13, 20, 136)</sup>

La electroforesis capilar (CE) es una técnica analítica importante, que puede proporcionar separaciones de mezclas complejas rápidas y de alta resolución. Aunque los compuestos eléctricamente neutros tales como los encontrados en RODAF no se pueden separar por CE convencional, la electroforesis capilar micelar electrocinética (MECE) permite la separación de dichas sustancias <sup>(146)</sup>.

## **5. Otras técnicas que han sido aplicadas al análisis de RDAF**

Tong y col. <sup>(225)</sup> informaron de la utilización de un método tándem MS / MS para el análisis cuantitativo de DFA y sus derivados nitrados en pólvoras sin humo. Los límites de detección para la DFA, N-NDFA, y 4-NDFA fueron 1.0, 0.5 y 2.5 ng / mL, respectivamente. El método se determinó altamente selectivo y sensible.

Meng y Caddy <sup>(147)</sup> informaron de la utilización de un método de fluorescencia para la detección de EC en RDAF. El límite de detección de la EC en hisopos puntiagudos y soluciones estándar fue de 5 ng y 1 ng, respectivamente. Se determinó que tres de seis disparos de ensayo contenían EC. Uno de estos hisopos se recolectó 180 minutos después del disparo de arma de fuego.

El espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF-SIMS) se ha aplicado a ambos análisis de RDAF orgánicos e inorgánicos. Cumbaros y col. <sup>(42)</sup> informaron que el análisis por TOF-SIMS es un método útil para la detección de residuos inorgánicos. Se determinó que la técnica tenía un número de ventajas sobre MEB-EDX, incluyendo los límites de detección más bajos, la eliminación de superposiciones de señales, la capacidad de analizar los compuestos orgánicos e inorgánicos, perfiles de profundidad superficial permitiendo el monitoreo de la distribución elemental en función de la profundidad y, por último, el mapeo elemental y de compuestos a partir de datos crudos. Sin embargo, se informó que debido a la falta de obtención de imágenes de alta resolución, tales como las proporcionadas por la detección de la retrodispersión de electrones en la MEB, la MEB-EDX todavía debe considerarse como el método de rutina de elección para la detección y el recuento de posibles partículas de RDAF.

Mahoney y col. <sup>(132)</sup> aplicaron TOF-SIMS para el análisis de ambas sustancias: tanto orgánicas (tales como EC, ftalato de dibutilo, y NC) como inorgánicas (tales como nitrato potásico, perclorato potásico, y azufre) en pólvoras sin humo y negras (y substitutos de pólvora negra). Sin embargo, se informó que, debido a las condiciones de alto vacío en el interior del instrumento de la técnica, es inadecuado para los componentes más volátiles, tales como la NG.

Se ha reportado a la microfluorescencia de rayos X como un método aplicable para el análisis de RDAF inorgánicos <sup>(14, 21, 63)</sup>. Sin embargo, a pesar de que se reportan varias ventajas sobre la MEB-EDX (área de exploración de potencial más grande [20 x 20 cm] y la visualización directa de materiales de interés, por ejemplo, tejidos), la incapacidad para analizar las partículas menores de 10  $\mu\text{m}$  llevó a Flynn <sup>(63)</sup> a la conclusión que la microfluorescencia de rayos X no podía sustituir la MEB-EDX como el método de elección para el análisis de residuos inorgánicos.

Berendes <sup>(14)</sup> informó que, a pesar de que la microfluorescencia de rayos X no puede sustituir a otras técnicas comúnmente utilizadas en la investigación de RDAF, sí ofrece un buen complemento, sobre todo con los residuos no tóxicos del iniciador.

Niewohner y Wenz <sup>(161)</sup> aplicaron el sistema de haz de iones focalizados (FIB) a la investigación de RDAF. Se informó que la microscopía de barrido de iones permitió que las partículas se seccionaran de manera cruzada, revelando morfologías interiores que podrían ser utilizadas para la identificación de fabricantes de munición. Algunas partículas demostraron ser sólidas a lo largo, en cuyo caso la información de la disección transversal no era útil. Sin embargo, donde los detalles morfológicos estaban presentes, los diferentes tipos de munición producían características que podrían ser utilizadas para distinguir entre ellos. Sin embargo, el estudio sólo investigó cuatro tipos de municiones, y aunque cada una de estas municiones produjeron morfologías interiores singulares, se requiere de una investigación de un número mucho mayor de tipos de municiones para confirmar el valor real de dicho análisis.

Pun y Gallusser <sup>(178)</sup> informaron el valor de las observaciones macroscópicas de las características morfológicas de las pólvoras, investigando 181 cartuchos de diferentes calibres. Demostraron que el color y la forma de los granos de pólvora es una manera eficaz de vincular las pólvoras parcialmente quemadas de las rondas disparadas contra las muestras no quemadas. En estas observaciones por sí solas, se pudieron determinar un número de municiones potenciales que correspondían con un residuo de muestra en específico. La munición de origen correcto siempre quedaba dentro de los seleccionados como las posibilidades de una muestra determinada. Sin embargo, se requiere de una cantidad de partículas para un análisis preciso de color y forma. En situaciones reales, factores como el tipo de arma, la distribución espacial de los RDAF y los problemas de la contaminación procedente de los cartuchos previamente disparados fueron reportados como obstáculos potenciales para la aplicación exitosa de esas observaciones.

## **J. BALÍSTICA** <sup>(152)</sup>

La **balística**, en general es definida por el diccionario de la lengua española en los siguientes términos: “Ciencia que tiene por objeto el cálculo del alcance y dirección de los proyectiles”.

Sin embargo la balística forense es decir la aplicada a la criminalística puede definirse como:

“Ciencia dedicada al estudio de balas, cartuchos y armas, en los casos de homicidio y lesiones personales”.

“Ciencia que estudia los movimientos de los proyectiles, dentro y fuera del arma”.

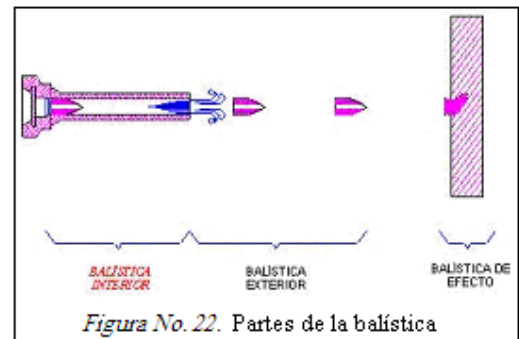
“Es la ciencia y arte que estudia integralmente las armas de fuego, el alcance y dirección de los proyectiles que disparan y los efectos que producen”.

La balística forense “comprende el estudio tanto de las armas de fuego como de todos los demás elementos que contribuyen a producir el disparo, y también los efectos de este dentro del arma, durante la trayectoria del proyectil y en el objetivo

### 1. Partes de la balística forense

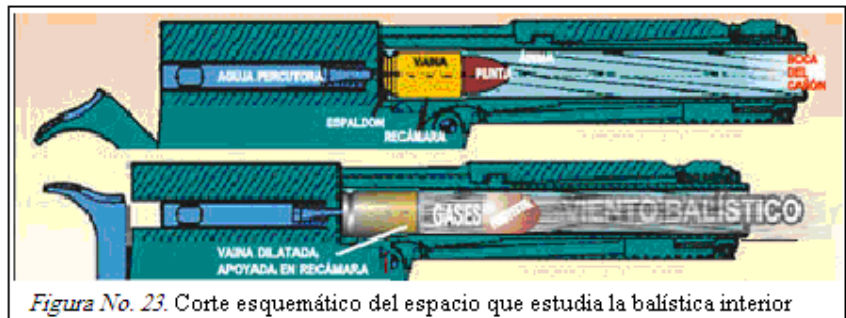
La balística forense, como se observa en la figura 22, se divide en:

- Balística interior.
- Balística exterior.
- Balística de efectos.



▪ **Balística interior:** Se habla de “interior” al estudio de los fenómenos que se dan en el interior del arma, a partir del momento en que la aguja percusora hace contacto con el iniciador o fulminante y se produce una cadena de acontecimientos:

- 1) Por percusión se produce la combustión del alto explosivo que contiene la cápsula iniciadora.
- 2) La o las lenguas de fuego que esta proyecta hacia el interior de la vaina en donde se encuentra la carga



de proyección (pólvora), hacen que ésta deflagre con la correspondiente generación de calor y gases.

- 3) La deflagración de la pólvora y la generación de gases actúan de tal manera que la bala, parte de la unidad de carga y sale por la boca del cañón, ver figura 23. <sup>(136, 152)</sup>

▪ **Balística exterior:** Se denomina así a la serie de fenómenos y acciones que se producen en el proyectil a partir del momento en que abandona el cañón de un arma generalmente hasta que hace contacto con un blanco, sea éste el deseado o accidentalmente encontrado. <sup>(140)</sup>

- **Balística de efectos:** Estudia los daños producidos por el proyectil sobre el blanco u otro objeto que el azar determine. Es en esta parte donde se ocupa en mayor grado el auxilio de otras ciencias como la Medicina Forense. <sup>(136)</sup>

## K. ARMAS DE FUEGO

Reciben esta denominación todas aquellas maquinas térmicas, capaces de proyectar cuerpos específicos a gran distancia y con gran precisión, usando la energía y gases producto de la deflagración de la pólvora, ver figura 24.

### 1. Clasificación de las armas de fuego

Las diferentes legislaciones de los diferentes países, en cuanto a uso, portación y producción de armamento hacen que se presenten diferentes clasificaciones de armas. En el desarrollo del presente trabajo se toma en cuenta la clasificación descrita en el Manual de Criminalística del Colombiano Maza Márquez. <sup>(61, 136, 152)</sup>



Figura No. 24. Arma de fuego.

### 2. Clasificación por el sistema de encendido

Se dividen en avancarga y retrocarga.

**Avancarga.** Son las armas de fuego que se cargan por la boca del cañón. Fueron las primeras armas de fuego, como el cañón de mano, la llave de mecha o serpentín, llave de chispa o flintlock y la llave de percusión. En la actualidad no son armas de fuego de uso común. <sup>(136, 167)</sup>

**Retrocarga.** Son las armas que se cargan por la parte posterior, y no por la boca del cañón. Existe el cartucho Lefauchaux y de fuego anular, cuyo uso fue mejorado y desplazado por los cartuchos de fuego central, cuya descripción se detalla debido a que es el tipo de cartucho de mayor uso actual. <sup>(136, 152, 167)</sup>

### 3. Pistolas

Una pistola es un arma de fuego corta diseñada para usarse con dos manos y que dispara balas a corto alcance (generalmente una distancia efectiva de 50 metros). Creada para la defensa, se utiliza contra ataques ofensivos, porque el propósito original de la pistola es herir a un atacante para incapacitarlo, ver figura 25.

(136)



Una pistola se divide en 5 partes fundamentales:

- Corredera, que encaja en el armazón y se desliza respecto a él.
- Cañón, gracias al cual se guían y estabilizan los proyectiles.
- Muelle recuperador, que permite el movimiento de retorno de la corredera y, por tanto, el armado del arma.
- Armazón, conjunto que alberga los mecanismos de disparo, seguridad y alimentación del arma y sobre el que desliza la corredera.
- Cargador, que contiene los cartuchos, permitiendo la alimentación del arma, y comúnmente alojado en la empuñadura de la pistola.

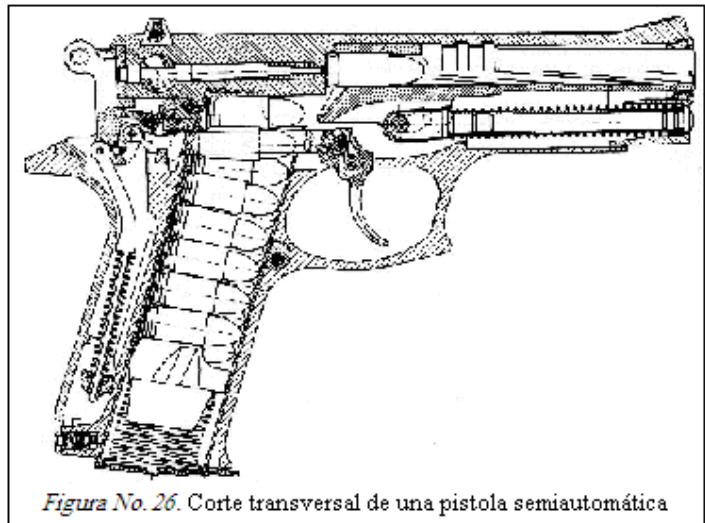
Como en el caso de los revólveres, las pistolas disponen de diferentes elementos de puntería, siendo los más comunes el alza fija (en la parte trasera de la corredera) y el punto de mira (en la parte delantera de la misma).

Como característica a destacar, siendo más común que en los revólveres, el martillo puede ser externo, interno o no visible e incluso carecer de él (pistolas de aguja lanzada).<sup>(152)</sup>

- **Pistola de un cartucho.** Todas estas pistolas requerían la recarga de su munición manualmente después de cada disparo.

- **Pistola de Repetición.** El mecanismo de repetición se accionaba mediante una palanca en el guardamonte, exáctamente como serían las futuras carabinas Winchester. <sup>(136)</sup>

- **Semiautomáticas.** El mecanismo que coloca un nuevo cartucho en la recámara después de disparar es automático, pero como hace un solo disparo cada vez que se aprieta el gatillo, no se considera arma automática, ver figura 26. <sup>(136, 167)</sup>



*Figura No. 26.* Corte transversal de una pistola semiautomática

Las pistolas semiautomáticas tienen un armazón fijo donde va montado el disparador (y su gatillo), percutor, cañón y una parte móvil,

llamada corredera, que encaja sobre el armazón y lleva montado un muelle recuperador y una aguja percutora, así como una ventana de expulsión del casquillo. <sup>(136)</sup>

La ventaja de las semiautomáticas respecto a los revólveres radica en su cargador, que le permite alojar mayor cantidad de munición y una recarga, potencialmente, más rápida. Sin embargo, la mayor complejidad del mecanismo aumenta su coste de fabricación y las hace más susceptibles a las averías. <sup>(152)</sup>

- **Pistolas Automáticas.** Una auténtica pistola automática sería aquella que, manteniendo apretado el gatillo, disparase continuamente. No obstante, existen pistolas que tienen un mecanismo para elegir entre disparar en modo semiautomático o hacer tres disparos al apretar el gatillo una sola vez. Un ejemplo de una pistola automática son las ametralladoras.



- **Revólver**, ver figura 27. La primera evolución de la pistola capaz de disparar varias veces antes de recargar munición fue el revólver, también llamado «pistola rotativa». Se sabe de un modelo utilizado por el ejército británico en el siglo XIX, pero el revólver moderno lo patentó Samuel Colt en 1835. Este sistema aloja la munición en un barrilete («tambor») desmontable que gira con el recorrido de vuelta del gatillo, colocando de esta manera una nueva recámara («nicho») ante el percutor. <sup>(136, 152)</sup>



#### **4. Clasificación según mecanismo de disparo**

- **Acción simple.** Estas pistolas requieren amartillarse con el pulgar antes de apretar el gatillo o de lo contrario no dispararán. Tradicionalmente poseen un seguro lateral accesible para el pulgar, que al montarse impide el amartillamiento, o que estando amartillada la pistola no se pueda disparar. No obstante, después del primer disparo, la corredera deja el arma amartillada y lista para sucesivos disparos. <sup>(167)</sup>

- **Doble acción.** Disparan de dos maneras:

-Amartillándose antes de apretar el gatillo.

-Apretando el gatillo sin amartillarse.

El mecanismo de doble acción amartilla y retorna el percutor con sólo apretar el gatillo. Y el impulso del disparo deja amartillada la pistola para el siguiente disparo. <sup>(136)</sup>

- **Semiautomáticos (Doble acción exclusiva).** Estas pistolas no necesitan amartillarse con el pulgar, sino que solamente se aprieta el gatillo para disparar. Después del disparo, el percutor se queda sin retroceder, volviéndose a amartillar y retornar al apretar de nuevo el gatillo sale disparado. <sup>(136)</sup>

#### **5. Armas portátiles. Clasificación según longitud del cañón**

La longitud del cañón tiene una gran importancia para determinar el alcance del arma. Se dividen en armas cortas (revólver, pistolas, ametralladoras, mixtas y pistolones) y armas largas (carabinas, escopetas y fusiles).

▪ **Armas portátiles cortas:** Dentro de esta categoría se encuentran las pistolas, ametralladoras, automáticas, semiautomáticas, mixtas y pistolones. Los **pistolones**, ver figura 28, son armas de caza, de puño y tiro a tiro, de uno o dos cañones de ánima lisa, que se carga normalmente con cartuchos conteniendo perdigones. <sup>(136)</sup>

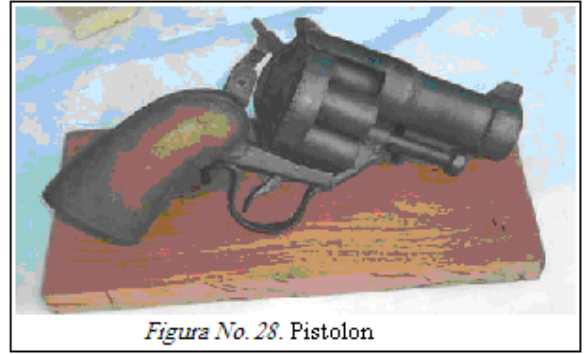


Figura No. 28. Pistolón

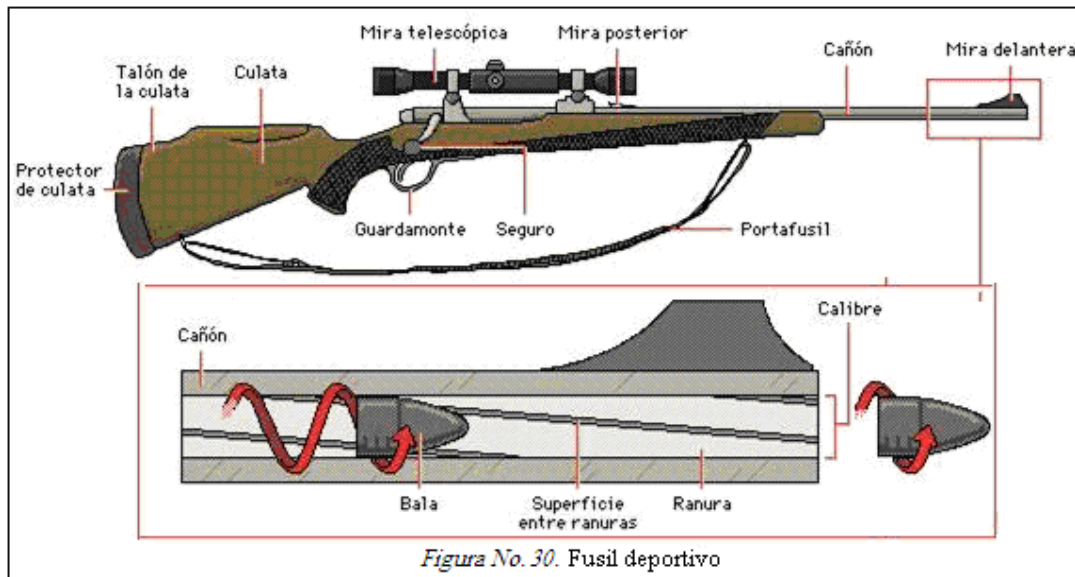
▪ **Armas portátiles largas:** Las armas de fuego llamadas "Largas", son aquellas que para su empleo normal requieren estar apoyadas en el hombro del tirador y el uso de ambas manos. Se dividen en escopetas, carabinas, rifles y fusiles. <sup>(136, 140)</sup>

**Escopetas**, ver figura 29, Es un arma de fuego de ánima lisa o rayada, de mano, y que se sostiene contra el hombro, diseñada para descargar varios proyectiles (pequeñas balas, municiones conocidas como perdigones) en cada disparo. Existen escopetas semiautomáticas, de repetición, de tiro simple, de un cañón, dos cañones o más. Las armas de **repetición** es el arma de fuego en la que el ciclo de carga y descarga de la recámara se efectúa mecánicamente por acción del tirador, estando acumulados los proyectiles en un almacén cargador. <sup>(135)</sup> Y el arma de **tiro simple** es el arma de fuego sin depósito de municiones, que se carga antes de cada disparo mediante la introducción manual de un cartucho en la recámara o en un alojamiento especial a la entrada del cañón. <sup>(136)</sup>



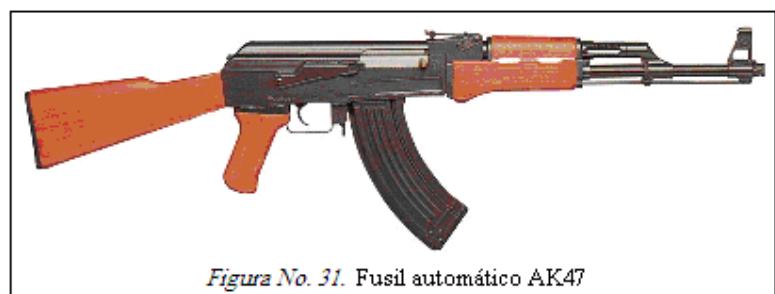
Figura No. 29. Escopeta Remington calibre 12

**Fusiles**, ver figura 30, Un fusil es un arma de fuego portátil de cañón largo, que dispara balas de largo alcance. Creada con propósitos ofensivos, es el arma personal más utilizada en los ejércitos desde el final del siglo XVII. Se acostumbraba fijarle una bayoneta para la lucha cuerpo a cuerpo, pero ya es obsoleta.



El nombre de "fusil" se origina en la evolución del mosquete al empleo del pedernal, abandonando la mecha. A medida que se disminuye la longitud de los fusiles varían en su denominación, estando en segundo lugar la carabina. En España también se emplea la palabra mosquetón para las armas de cerrojo más cortas que el fusil, como mosquetón modelo Coruña. Esta acepción se ha vuelto correcta por el uso, aunque un mosquetón es en realidad un arma de un solo tiro y de cañón liso, como los empleados, por ejemplo, en las guerras napoleónicas.<sup>(136)</sup> Cuando una bala es disparada por un fusil, las muescas del cañón hacen que gire sobre sí misma. El movimiento de giro estabiliza la bala e incrementa su alcance y su exactitud. La ilustración muestra un modelo deportivo moderno e indica sus principales elementos.<sup>(232)</sup>

Existen rifles de un tiro, de repetición, semiautomáticos y automáticos. Los **rifles de repetición**, ver figura 31, son aquellos primeros fusiles que permitían disparar varias veces sin necesidad de efectuar una recarga, desalojando el casquillo usado y reemplazándolo por un cartucho nuevo mediante el accionamiento de una palanca unida al guardamonte. Un ejemplo son los fusiles Winchester.<sup>(61, 152)</sup>



**Carabina**, ver figura 32, es un arma de fuego similar al rifle, pero generalmente más corta y con menor potencia de fuego, a un fusil o



Figura No. 32. Carabina de repetición

mosquete de la misma época. Las carabinas fueron creadas a partir de fusiles, siendo esencialmente fusiles más cortos con la misma munición, aunque comúnmente con una velocidad menor: También ha ocurrido el caso contrario, donde el fusil y la carabina adoptados en una nación no estaban relacionados técnicamente y utilizaban, por ejemplo, municiones o mecanismos internos distintos. <sup>(142)</sup> Existen carabinas de repetición, semiautomáticas y automáticas. <sup>(152)</sup>

## 6. Armas de artillería

Es el conjunto de armas de guerra pensadas para disparar proyectiles de gran tamaño a largas distancias empleando una carga explosiva como elemento impulsor. Toda artillería tiene dos partes: la boca de fuego, un tubo metálico de determinado calibre y longitud, y el montaje de la misma denominado cureña o afuste. Se clasifican en cañones y morteros <sup>(167)</sup>

**Cañón**, ver figura 33, Es cualquier pieza de artillería que use pólvora o cualquier otro propelente explosivo para disparar un proyectil, existen cañones ligeros, medianos (llamados *field gun*) y pesados. <sup>(136)</sup>



Figura No. 33. Cañón mediano (Field gun)

**Mortero**, ver figura 34, Es un arma que dispara generalmente proyectiles explosivos o incendiarios (granadas) en un ángulo superior a los cuarenta y cinco grados y a velocidades relativamente bajas. Estas cualidades son opuestas a las de las piezas de artillería, que disparan a gran velocidad y generalmente con ángulos de tiro pequeño. <sup>(136, 152)</sup> Los morteros se clasifican según el tamaño de su calibre en ligero (60mm), mediano (105mm) y pesado (120mm).



Figura No. 34. Mortero

## 7. Armas de fuego de propulsión

- **Misiles y proyectiles balísticos.** Un misil es un proyectil autopropulsado que puede ser guiado durante toda o parte de su trayectoria, propulsado por cohete o motor de reacción. Generalmente los misiles son usados como arma y tienen una o más cabezas de guerra explosivas, aunque también pueden usarse otros tipos de arma en el misil. Los hay de tamaños y alcance muy variados, desde los misiles antitanque que pueden ser llevados y lanzados por una sola persona hasta los enormes misiles balísticos intercontinentales. <sup>(136)</sup>
- **Teledirigidos o cohetes.** Es un cohete que puede cambiar su trayectoria durante el vuelo. El uso típico del término “misil” se refiere a cohetes guiados, y “cohete” a los no guiados. Las diferencias entre ambos pueden ser mucho menores que en otros sistemas teledirigidos, ver figura 35. <sup>(136)</sup>



*Figura No. 35 .Cohetes teledirigidos*

## L. CARTUCHERÍA <sup>(136)</sup>

Generalmente se entiende como cartucho a la “unidad de carga” de un arma de fuego. El diccionario de la Real Academia de la Lengua Española refiere: “Carga de un arma de fuego, encerrada en un cilindro metálico o de cartón”. De las dos maneras la explicación refiere a un solo cuerpo de varios componentes, destinado a la alimentación de un arma de fuego. El Cartucho comúnmente es concebido como un contenedor múltiples proyectiles, en cambio se usa el nombre de casquillo para el correspondiente al proyectil único o bala. <sup>(136)</sup>

### 1. Clasificación

- **Por el número de proyectiles:** Únicos (bala) y múltiples (metralla, perdigones, postas, etc.)

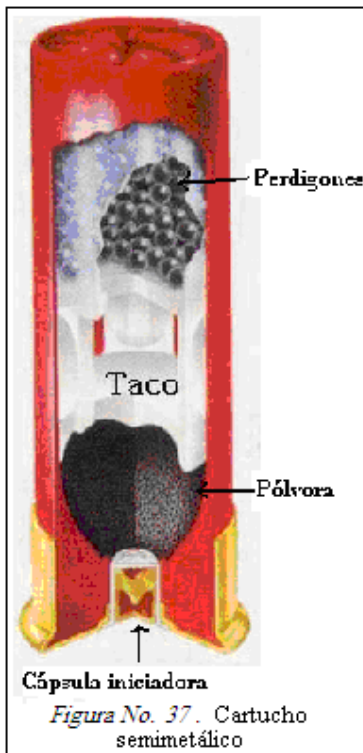
- **Por el sistema de percusión:** Se divide en percusión central, anular o lateral.

**Cartuchos de percusión central:** Son los que poseen su fulminante incluido en una pequeña cápsula ubicado en la zona central del culote de la vaina, comunicándose con su interior a través de orificios (generalmente dos) llamados "oídos" entre medio de los cuales existe un resalto del fondo de la vaina que recibe el nombre de "yunque".

Este tipo de ubicación del fulminante es el utilizado en la gran mayoría de los cartuchos, conociéndose hoy en día como única excepción a los cartuchos de todo tipo de armas perteneciente al calibre 0.22. <sup>(136)</sup>

**Cartuchos de percusión periférica o anular:** Son los que poseen su fulminante dispuesto en forma de anillo siguiendo la periferia de la base o culote de la vaina. Este tipo de cartuchos es el utilizado por todas las armas correspondientes al calibre 0.22. <sup>(136)</sup>

**Cartuchos de percusión lateral o sistema Lefauchaux:** Se menciona en la actualidad sólo a título ilustrativo ya que corresponde a los primeros modelos de cartucho con fulminante incorporado. En ellos el fulminante se coloca en un pequeño cilindro o "espiga" que va insertado en el sector inferior del lateral de la vaina, lugar donde golpeado directamente por el martillo de percusión ya que este modelo de armas carece de aguja de percusión. Este tipo de armas se utilizó hasta mediados del siglo XX. <sup>(136, 152)</sup>



## 2. Componentes

A la mayoría de cartuchos actuales, a excepción de los semimetálicos, los podemos dividir en cuatro partes o componentes: Vaina o casco o casquillo, cápsula iniciadora, pólvora y bala o proyectil, ver figura 36. <sup>(136)</sup>



Sin embargo, en lo que respecta a los cartuchos semimetálicos de la figura 37 (cartuchos de escopeta) los dividiremos en las siguientes partes: Vaina, cápsula iniciadora, pólvora, taco y bala, posta o perdigón. La única diferencia es un componente más: el taco, del cual depende la calidad del cartucho. <sup>(136)</sup>



a) **Vaina, casco o casquillo:** Se encuentra en acero, latón (aleación 70 por ciento cobre y 30 por ciento zinc), cartón prensado, plástico duro y aluminio, éste último puede llevar un tratamiento protector en el exterior como el barnizado o cobreado. Su función es permitir que el resto de los componentes tengan su lugar y se encuentren reunidos.

El especial ajuste de la bala se realiza para impedir que ella se introduzca en el interior del arma, para retardar la salida del proyectil y dar mayor oportunidad a los gases de ejercer toda su presión y para que el proyectil logre el impulso necesario para iniciar y mantener su vuelo en el espacio. Los casquillos se han diseñado en determinados calibres destinados a usos específicos. Cabe destacar que recibe el nombre de cartucho solo cuando contiene a los demás componentes, pues cuando queda únicamente el cilindro recibe el nombre de casquillo. <sup>(136)</sup>

Además de servir como portadora de la carga de proyección (pólvora), es la parte que reúne a los demás elementos que componen al cartucho.

La vaina consta de tres partes esenciales: boca, cuerpo y culote. Cuando las vainas son del tipo abotellado (golleteada) debemos añadir el gollete y la gola, ver figura 38. <sup>(152)</sup>

Dependiendo del material en que están realizadas pueden ser metálicas y semimetálicas. En el caso de las vainas metálicas estas deben reunir unas condiciones especiales de tenacidad, maleabilidad y elasticidad, que las permitan aguantar sin agrietarse las dilataciones que sufren en el momento del disparo, cuando es necesario que se ajusten a las paredes de la recámara con el objeto de obturarla herméticamente, y posteriormente cuando se reduzca la presión de los gases recuperar su tamaño primitivo. Estas cualidades las cumple a la perfección el latón, que debe tener, para la admisión en nuestras fábricas (España), una composición de 72 por ciento de cobre y 28 por ciento de zinc. <sup>(152, 167)</sup>

Por el contrario las vainas semimetálicas originalmente estaban compuestas de un cuerpo cilíndrico de cartón; un culote metálico casi siempre de una aleación de cobre; y un disco de papel enrollado fuertemente que ajustaba el cilindro de cartón contra el culote impidiendo que ambas partes se pudieran separar.



Figura No. 38. Vaina

Provocado por la evolución en el proceso de fabricación, hoy en día, casi todos los cartuchos semimetálicos tienen la vaina de plástico de una sola pieza hecha por comprensión o por extrusión. Estos procedimientos de fabricación confieren a la vaina una gran resistencia a las grandes presiones que deben soportar, facilitando que el culote pase a ser de hierro latonado u otra aleación más barata que el cobre, dado que, al ser el fondo del cartucho de plástico, material que cede menos que el papel, los culotes apenas sufren dilatación y no producen fallos de extracción.

**b) Bala o proyectil:** Como bala se concibe a todo aquel proyectil disparado por un arma de fuego y un proyectil es simplemente un cuerpo sólido que al ser lanzado alcanza un objetivo. En un alto porcentaje las balas son fabricadas en metales livianos y aleaciones; para el efecto varían en forma, dimensiones, peso y presentación dependiendo del uso.

La evolución histórica de las balas estuvo condicionada, y de alguna manera lo sigue estando hasta tiempos modernos debido a la necesidad de que las armas se carguen con facilidad, en el menor tiempo posible y la necesidad de aumentar y lograr precisión y eficacia de tiro con relación a un objeto determinado. <sup>(136)</sup>

Anteriormente las balas presentaban características esféricas o por lo menos redondeadas, hoy son cilíndricas o cilindro – ojivales. Las balas únicamente de plomo han sido reemplazadas por modernos adminículos de alma de plomo recubiertos de ferrocobre, ferroniquel o ferroacero, dando origen a los proyectiles blindados, semiblandados, deformables a cualquier resistencia y por lo tanto letales totalmente.

### ***Materiales básicos para la construcción de balas***

Las balas incluyen aleaciones de Plomo, Plomo con lavados externos de cobre, núcleos de Plomo con chaquetas de Cobre, Cobre puro, y Bismuto. El Plomo y Bismuto son altamente frágiles mientras que las municiones de Cobre puro tienden a permanecer intactas después del impacto.

Los diseños modernos de municiones, la velocidad de las balas, composición e impacto contra hueso son factores significativos en el carácter y distribución de partículas de plomo. Antes de 1900, las municiones estaban hechas enteramente de Plomo. Sus velocidades eran relativamente lentas (menores a 610 metros por segundo), y su tendencia a fragmentarse era acordemente más baja que las municiones modernas. El desarrollo de la Pólvora sin humo en 1890 incrementó la velocidad de las municiones por encima de los 610 metros por segundo, lo que causaba que el plomo se derritiera en el cañón de la pistola y redujera la exactitud.



Las municiones de núcleo de Plomo y chaqueta de Cobre permiten velocidades que exceden incluso los 1200 metros por segundo en las armas de fuego modernas. Las balas estándar de cacería actuales tienen velocidades de entre 2600 y 3100 pies por segundo, que inducen prácticamente siempre a la fragmentación. Las “balas de punta hueca” están diseñadas para la fragmentación total, haciendo que la masa completa de la bala contamine el objetivo del disparo. <sup>(140)</sup>

c) **Pistón, cápsula iniciadora, carga fulminante o iniciador:** Es llamado también estopín, contiene en su interior un explosivo muy poderoso o alto explosivo, que detona por percusión y da fuego a la carga de proyección, iniciando de esta manera la reacción química que impulsa a la bala para que se convierta en proyectil, ver figura 39. <sup>(136)</sup>



Figura No. 39 - Cápsula iniciadora

Cuando en 1799, Edward C. Howard descubre las pólvoras fulminantes, que explotan o se prenden al ser golpeadas, no supo que aplicación darles. Solo seis años más tarde, el sacerdote escocés Alexander Forsyth inventa la llave de percusión donde utiliza la propiedad de las pólvoras fulminantes de inflamarse al choque. Cuando se ve que la idea funciona, una serie de armeros comienzan a perfeccionar el sistema hasta que el armero inglés Egess, inventa el pistón; pero sería Juan Nicolás Dreyse quien, en 1836, ideara la manera de unir el pistón al cartucho, y diseñara un sistema de retrocarga que evite el tener que cargar el arma por la boca de fuego. Posteriormente armeros como Lefauchaux, Flobert, Berdan y Edward Boxer, irían desarrollando la idea hasta conseguir una cápsula iniciadora similar a la actual, con una mezcla química iniciadora compuesta de fulminato de mercurio; mezcla que sería sustituida por otra de clorato de potasa. <sup>(152)</sup>

En la segunda década del siglo XX, casi simultáneamente, la fábrica de municiones alemana R.W.S y la estadounidense Remington, descubrieron un nuevo tipo de pistón anticorrosivo no mercurio, basados en derivados del plomo (estifnatos, estearatos o ácidos de plomo); solucionando el gran problema de la corrosión que producían los pistones mercuriales o los posteriores de clorato de potasa.

La Cápsula Iniciadora (pistón) es la parte del cartucho donde se aloja la sustancia iniciadora encargada de comenzar la ignición. <sup>(140)</sup>

Esta especie de bomba diminuta contiene un fulminante (mezcla química altamente explosiva) que produce una deflagración al ser golpeada. Esta pequeña explosión provoca una llamarada que comunica el fuego a la carga de pólvora iniciando una reacción química que la convierte en gas. Debido a la expansión de los gases, esta reacción, produce un aumento de volumen que se traduce en presión que impulsará a la bala.

En los cartuchos de percusión anular la misma vaina hace de cápsula dado que aloja la sustancia iniciadora en el interior del anillo que forma el reborde o pestaña del culote de la vaina.

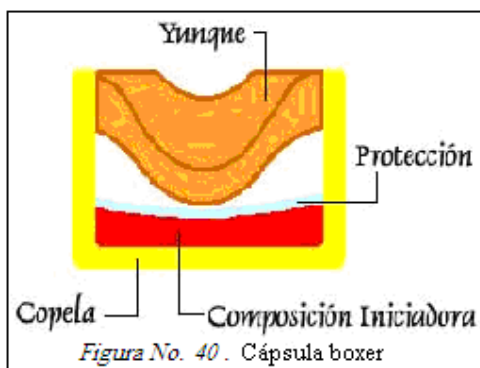
Por el contrario, en los cartuchos de percusión central la cápsula (pistón) es una parte independiente que se embute en un orificio practicado en el centro de la base del culote.

En lo referente a la percusión central debemos diferenciar el tipo de cápsulas empleadas en la munición metálica de la semimetálica (escopetas).

Las cápsulas iniciadoras empleadas en la munición metálica son de dos tipos: sistemas Berdan o Boxer.

La cápsula Berdan carece de yunque necesitando que la vaina lo contenga. Por el contrario la cápsula Boxer, a diferencia de la anterior, contiene un yunque incorporado.

En lo concerniente a los cartuchos de escopeta, actualmente se emplean principalmente dos variantes del sistema Boxer. A estos pistones se les denomina de aparato abierto y de aparato cerrado. La diferencia radica en que el segundo de ellos el pistón está cerrado. <sup>(140, 152)</sup>



**Componentes básicos del pistón**, ver figura 40.

La mayoría se componen de las siguientes partes:

**Pasta iniciadora.** Consiste en una mezcla explosiva sensible a la percusión, con compuestos oxidantes, reductores y elementos metálicos, que producen una detonación y un chorro de fuego cuando se aplica sobre ella la energía mecánica adecuada.

**Copela.** Es la parte metálica del pistón que contiene la pasta iniciadora y en algunos casos el Yunque.

**Yunque.** Pieza metálica contra la que choca la pasta iniciadora, cuando impacta el percutor del arma en el centro de la cápsula. De la exacta ubicación del yunque y de sus dimensiones, depende en gran parte la sensibilidad del pistón. <sup>(136)</sup>

Dentro de los explosivos iniciadores se encuentran:

- Azida de plomo
- Fulminato de mercurio
- Trinitrorresorcinato de plomo
- Carburo cuproso
- Nitroacetiluro de plata. <sup>(222)</sup>

Actualmente las mezclas fulminantes son del tipo orgánico para prevenir la corrosión y dentro de los principales componentes se encuentran:

- Goma arábica.
- Nitrato de sodio.
- Ácido nítrico 95 por ciento.
- Ácido sulfúrico.
- Sulfuro de amonio.
- Oxido de magnesio.
- Nitrato de plomo.
- Polvo de aluminio.
- Resorcinol. <sup>(140, 222)</sup>

### ***Mezclas de iniciación***

Dentro de las más empleadas se tienen el eleyprime, el mixto trinitrorresorcinato de plomo y el mixto fulminato de plomo.

**Eleyprime.** Es considerado no corrosivo y entre sus componentes destacan:

- Oxido de plomo
- Nitrato de bario
- Tetraceno
- Sulfuro de calcio
- Ácido estífnico.

**Mixto trinitrorresorcinato de plomo.** Dentro de sus componentes se encuentran:

- Una mezcla primaria compuesta por sulfuro de antimonio y nitrato de bario
- Trinitrorresorcinato de plomo
- Tetraceno
- Un aglutinante (goma arábiga como solución)
- Polvo de aluminio <sup>(222)</sup>

**Mixto fulminato de mercurio.** Esta mezcla contiene:

- Nitrato de potasio
- Tiosulfuro de antimonio
- Fulminato de mercurio. <sup>(140, 222)</sup>

**d) Pólvora,** ver figura 41. Es la carga propulsora (carga de proyección). Es el material que con su deflagración libera la energía y gases necesarios para impulsar a las balas. Durante el siglo XIV, se empieza a usar a la pólvora con sus reales propiedades de generadora de gases, temperatura y presión para el lanzamiento de proyectiles a través de tubos metálicos. <sup>(207)</sup>

Antiguamente estaba compuesta por una mezcla íntima de salitre, carbón y azufre. Imposible de fijar exactamente la época de su invención, ni tan siquiera la de su aparición en los campos de batalla. Parece ser que es un invento chino que data del siglo VIII; la fórmula más antigua que se conoce data del siglo XIII, y nos da las siguientes proporciones: 41 por ciento de salitre, 29.5 por ciento de carbón y 29.5 por ciento de azufre.

Estas proporciones variarían, y en lo que se refiere a la composición dada para proyección en los tratados más antiguos es: <sup>(136, 207)</sup>

10 dracmas de salitre

11/2 dracmas de azufre

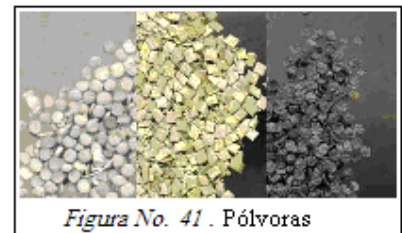
2 dracmas de carbón

Que equivaldría a:

74.07 por ciento salitre

11.11 por ciento azufre

14.81 por ciento carbón



En un principio los maestros artesanos fabricaban la pólvora basándose en formulas empíricas, pero con la creación del *Service de Poudres et Salpêtres*, por Napoleón, la fabricación de la pólvora se perfecciona y se comienza a obtener productos normalizados. Pero en 1884, Paul Vielle descubre que la nitrocelulosa podía disolverse en éter o alcohol, amasándola y laminándola para darle la forma adecuada. Nacían las pólvoras de nitrocelulosa, de base simple o coloidales (pólvoras sin humo). Estas poseen tres veces más potencia que la pólvora negra y, por sí fuera poco, combustionan dando lugar a productos enteramente gaseosos, casi sin emisión de humo. <sup>(140)</sup>

A finales del siglo XIX, además de la pólvora B de Vielle, en Europa se fabricarían otras de base simple como la “pólvora rusa de pirocolodión”. Poco después Alfred Nóbél consigue gelatinizar la nitrocelulosa mediante nitroglicerina, en vez de disolvente; la balistita entra en escena y con ella las pólvoras de doble base. La pólvora negra que durante casi seiscientos años había dominado los campos de batalla, poco a poco quedaría relegada a escasas aplicaciones. <sup>(207)</sup>

A diferencia de la pólvora negra, a la que podemos definir como una mezcla explosiva cuyos componentes son inertes, con el descubrimiento y posterior desarrollo de las pólvoras nitrocelulosas de base simple o coloidales, de las de doble base, o de las compuestas, es más correcto cambiar la definición por la de “explosivo propulsor en el que la reacción química exotérmica se propaga a velocidades relativamente reducidas: 0,01 a 2 metros por segundo” (los explosivos detonadores dinamita, trilita, etc., lo hacen entre 2.000 a 9.000 metros por segundo).

### ***Clasificación de la pólvora.***

A la hora de clasificar la pólvora, nos basaremos en su composición o en la velocidad de deflagración. Inicialmente, y basándonos en su composición, tenemos que hacer dos grupos: Pólvoras ordinarias y Pólvoras sin humo.

Dentro del primer grupo las más importantes son: la pólvora negra y la pólvora parda. <sup>(136, 140)</sup>

### **Pólvoras negras**

Las pólvoras negras están compuestas de salitre o nitrato de potasa (78 por ciento), carbón (12 por ciento) y azufre (10 por ciento). Ahora bien, atendiendo al número de granos por unidad se dividen en pólvoras de grano grueso, de grano fino y de caza. La pólvora de grano grueso se quema más despacio que la de grano fino, por lo tanto, es menos violenta en su deflagración y más progresiva para impulsar proyectiles pesados. Por otra parte los granos más gruesos presentan mayor resistencia a la combustión.

En el caso de las pólvoras de caza, con el fin de aumentar la inflamabilidad y aumentar la cantidad de calor desarrollado, se utiliza el denominado carbón rojo, que contiene mayor cantidad de hidrogeno haciéndolo más activo. <sup>(136, 207)</sup>

La mayor o menor potencia explosiva de este tipo de pólvoras radica no en la clase de componentes, ya que son los mismos, sino en su dosificación y granulado. En lo que respecta al granulado se tiene:

- Numero 0, de 650 a 950 granos por gramo
- Numero 1, de 2000 a 3000 granos por gramo
- Numero 2, de 4000 a 6000 granos por gramo
- Numero 3, de 8000 a 12 000 granos por gramo
- Numero 4, de 20 000 a 30 000 granos por gramo.

### **Pólvoras sin humo o piroxiladas.**

Actualmente son las más comúnmente utilizadas en las armas de fuego, ya que reúnen condiciones que ofrecen mayores ventajas tanto para la efectividad en el tiro, como para la conservación de las armas. <sup>(140)</sup>

Las pólvoras sin humo están compuestas por: las pólvoras de nitrocelulosa (de base simple o coloidal), y las pólvoras de doble base (formadas por nitrocelulosa, nitroglicerina y correctores).

Se les denomina piroxiladas porque se obtienen mediante el ácido nítrico al actuar sobre sustancias que contienen celulosa. <sup>(207)</sup>

Las más comunes pólvoras piroxiladas son la M y la T, cuyas respectivas formulas son las siguientes:

*Cuadro No. 17. Componentes de pólvoras piroxiladas*

<b>Pólvora M</b>		<b>Pólvora T</b>	
<b>Componente</b>	<b>Porcentaje</b>	<b>Componente</b>	<b>Porcentaje</b>
Nitrocelulosa	71 por ciento	Nitrocelulosa	98 por ciento
Nitrato de bario	20 por ciento	Difenilamina	2 por ciento
Nitrato de potasio	5 por ciento		
Alcanfor	3 por ciento		
Gelosa	1 por ciento		

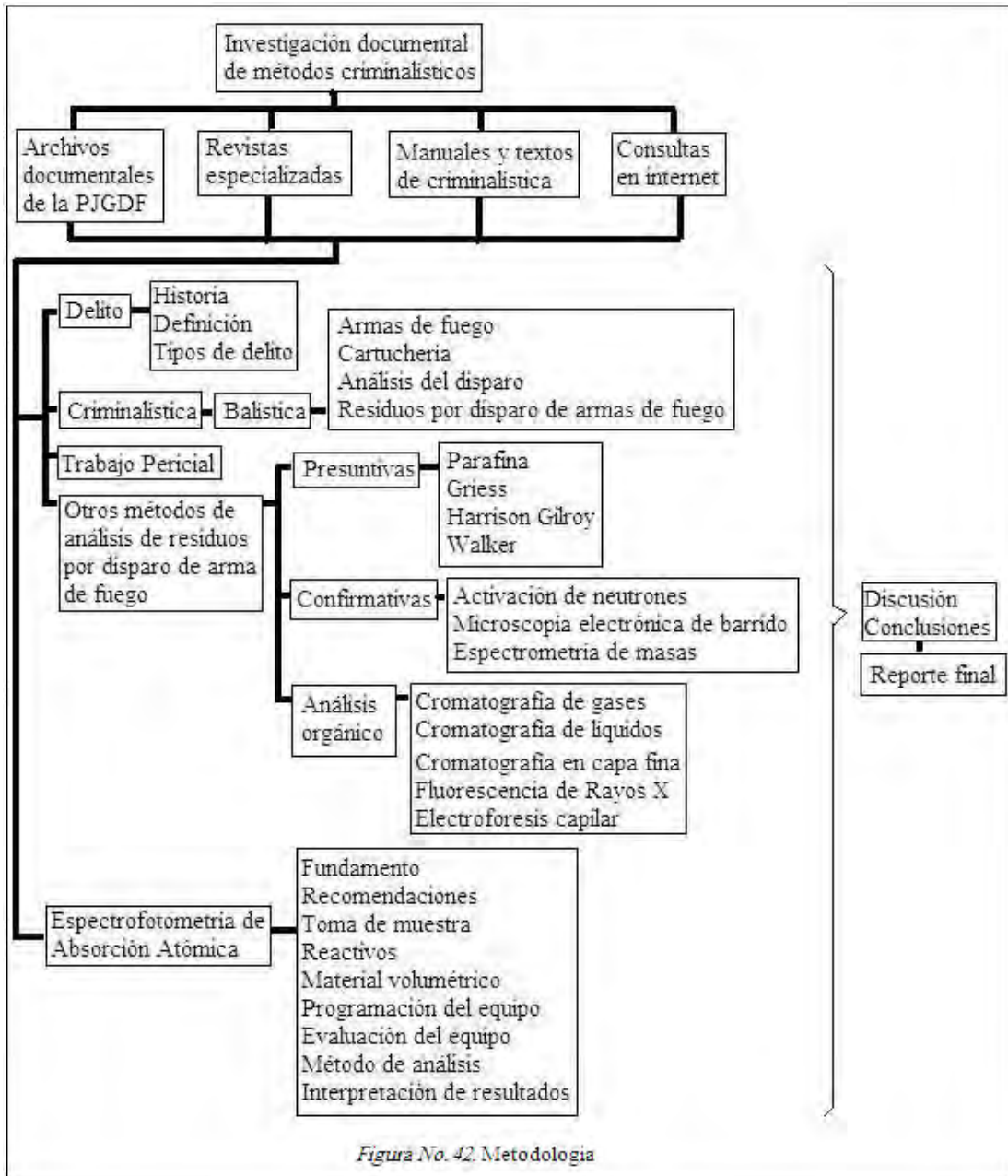
Como se puede observar la base de las pólvoras piroxiladas o sin humo son la nitrocelulosa y la nitroglicerina, a las cuales se suelen mezclar componentes no explosivos, como también componentes que disminuyen la temperatura y rapidez de la combustión. <sup>(136)</sup>

Actualmente se consideran las pólvoras de una base y de doble base. En el caso de las de una base el componente principal es la celulosa tratada con el ácido nítrico que forma la nitrocelulosa. La nitroglicerina y la nitrocelulosa pueden mezclarse con acetona en otra fórmula, para formar cuerdas produciendo una pólvora denominada cordita. A esta y a sus sucesoras se les conoce como pólvoras de base doble. La composición básica de las pólvoras de base doble es la siguiente:

- Nitrocelulosa
- Alcohol etílico
- Difenilamina
- Carbonato de calcio
- Dibutilftalato
- Sulfato de potasio
- Ftalato de butilo
- Nitrato de potasio
- Dinitrotolueno
- Acetona
- Nitroglicerina
- Nitroguanidina
- Grafito. <sup>(140, 207)</sup>

## VII. METODOLOGÍA

El presente proyecto es un estudio documental retrospectivo de los últimos 30 años al presente, respecto al uso de técnicas analíticas para la determinación de residuos por disparo de arma de fuego, enfocándose principalmente al uso de Espectrofotometría de Absorción Atómica. Recopila información de archivos documentales de la PGJDF, revistas especializadas como Journal of Forensic Science, Forensic Science International, manuales, textos de criminalística y consultas en internet a páginas especializadas, ver figura 42.





# **ABSORCIÓN ATÓMICA**

## **A. FUNDAMENTO DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

Se han descrito diversos estudios realizados por absorción atómica con fines forenses, entre ellos se encuentra el de Green y Sauve, quienes en 1972 utilizaron absorción atómica con flama, encontrando que no era posible detectar concentraciones menores a microgramos de Bario y Antimonio. <sup>(20, 35, 112)</sup>

Una técnica alternativa es la espectrofotometría de absorción atómica sin flama y horno de grafito, la cual es capaz de identificar y cuantificar el Antimonio, no siendo así en la detección de Bario, ya que este elemento reacciona con el grafito formando el carburo correspondiente. Este compuesto presenta un punto de fusión cercano a los 3000° C. Y en virtud a lo anterior, es posible vaporizarlo totalmente, razón por la cual los resultados que se obtengan carecerán de veracidad. <sup>(20, 35, 89, 169)</sup>

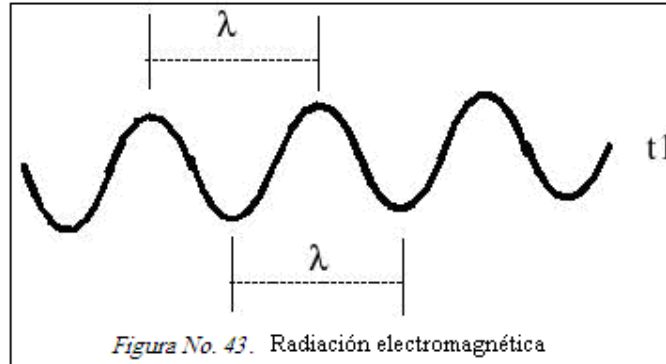
En 1973, Renshaw sugirió el empleo de una banda de tantalio integrada al tubo de grafito, con el fin de prevenir la formación de carburos e incrementar la sensibilidad para los elementos sujetos a estudio, obteniendo excelentes resultados. El atomizado con banda de tantalio para la determinación de Plomo, Bario y Antimonio, resultó ser el más satisfactorio para este tipo de estudios. <sup>(20, 35, 40, 114, 126, 180)</sup>

La espectrofotometría de absorción atómica (EAA), es una técnica analítica para la determinación de elementos basada en la absorción de energía radiante por átomos libres en su estado basal. La cantidad de energía es medible y es proporcional a la concentración de átomos que la absorben. (Van Loon y Barefoot, 1989). <sup>(20, 59)</sup>

## **B. RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA**

La radiación electromagnética (EM) es una perturbación energética que se propaga incluso en el vacío y es producida por el movimiento de partículas cargadas, la carga produce campos eléctricos y magnéticos variables. La radiación EM se propaga por el espacio como una onda que representa la perturbación variable de todas las partes del espacio en función del tiempo y de la posición.

Una onda queda perfectamente caracterizada por su velocidad, frecuencia y longitud de onda: la longitud de onda  $\lambda$  es la distancia entre dos posiciones consecutivas donde la perturbación es máxima o mínima en un instante dado y la frecuencia  $\nu$  es el número de veces por segundo que un mismo punto del espacio pasa por una perturbación máxima o mínima, ver figura 43. <sup>(89, 168)</sup>

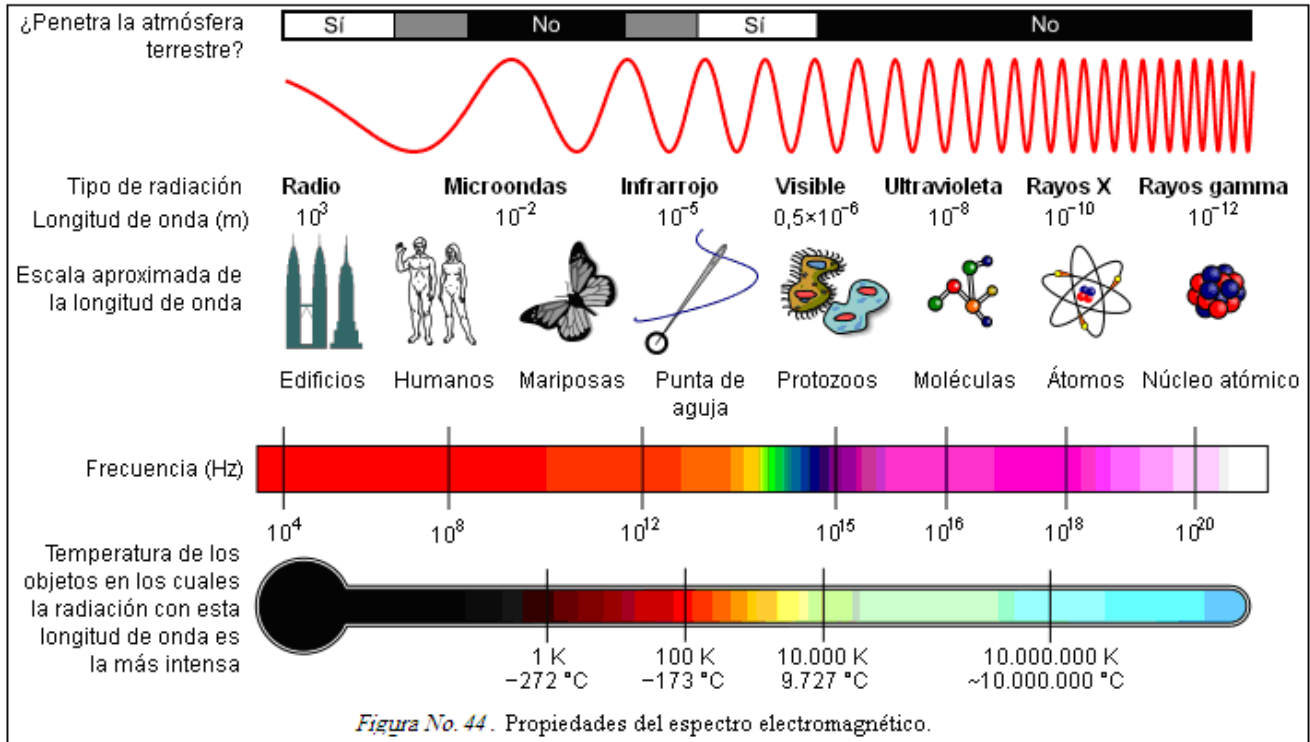


En el vacío la radiación EM se propaga a la máxima velocidad  $c$  de 299792 km/s siendo su relación con la frecuencia y la longitud de onda:

$$c = \lambda \cdot \nu$$

Como la velocidad de la radiación EM permanece constante la radiación de frecuencia elevada tiene longitudes de onda corta y al revés una radiación de frecuencia pequeña tiene longitudes de onda larga. La radiación EM emite en continuo en cualquier frecuencia o longitud de onda, el intervalo que va desde elevadas a bajas frecuencias o de cortas a largas longitudes de onda recibe el nombre de espectro de la radiación. <sup>(35, 59, 100, 126)</sup>

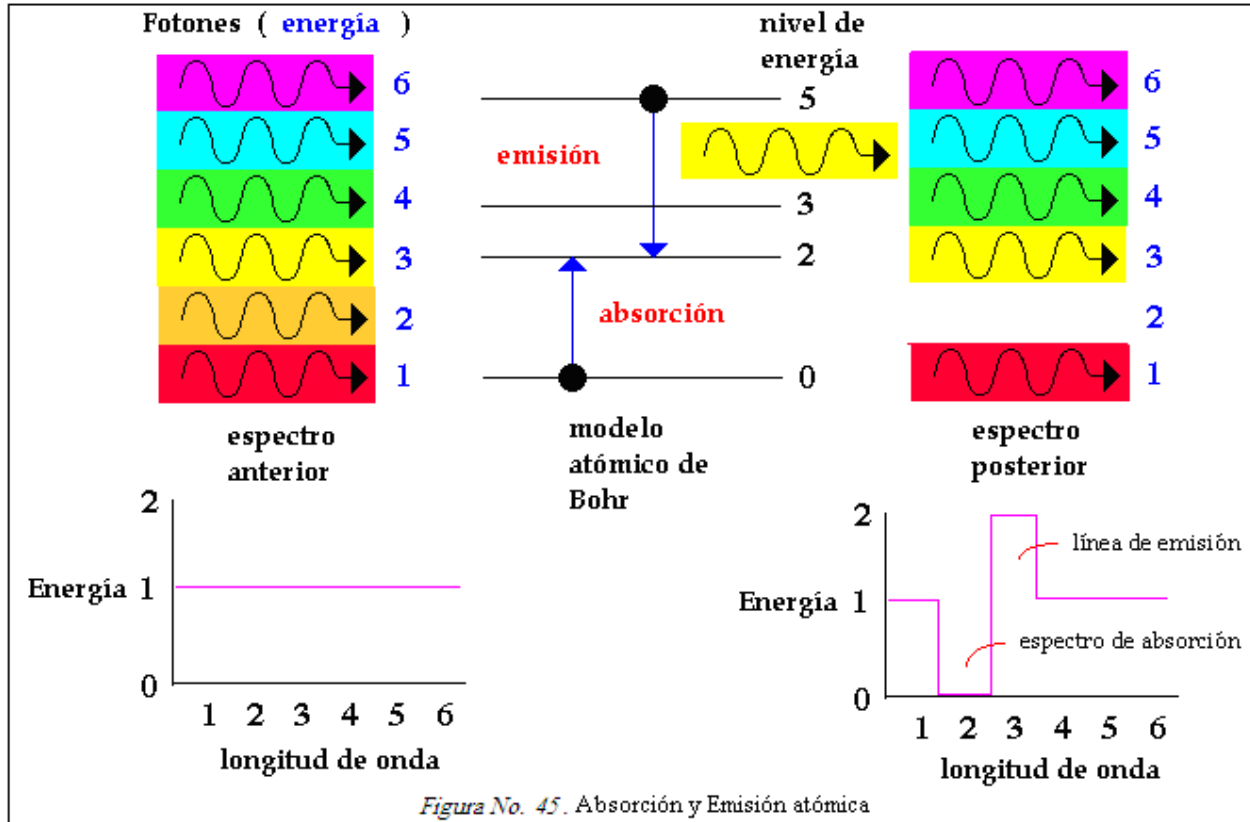
El espectro está dividido en intervalos de frecuencia que, de mayor a menor frecuencia o de menor a mayor longitud de onda, reciben nombres específicos: rayos gamma, rayos X, radiación ultravioleta UV, luz visible, radiación infrarroja IR, microondas y ondas de radio, ver figura 44. <sup>(35, 59, 100, 126)</sup>



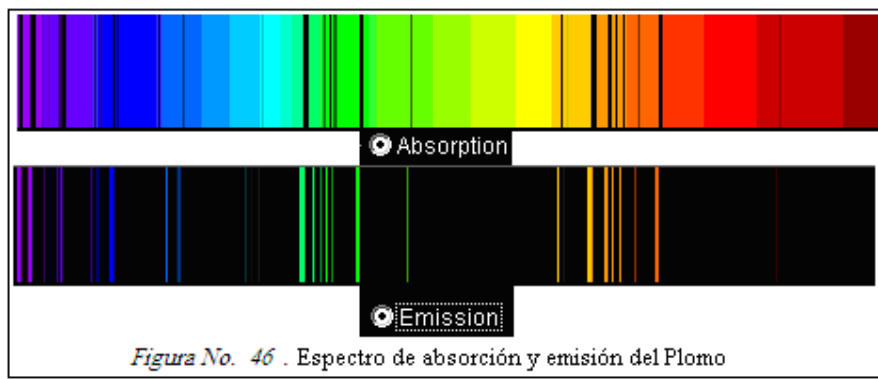
### C. ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

La absorción atómica y la emisión atómica son fenómenos relacionados y producidos por los cambios en los niveles de energía de los electrones externos de un átomo, si estos son excitados, por ejemplo en una flama, una cantidad determinada o quantum de energía térmica será absorbida por un electrón de la órbita, permitiendo que ocupe una órbita más elevada y por lo tanto más energética pero menos estable. <sup>(35, 89, 112, 216)</sup>

Siendo inestable el electrón regresa casi instantáneamente a su estado basal y en este trayecto emite un quantum de la energía absorbida bajo la forma de un fotón de una determinada longitud de onda, ver figura 45. <sup>(35, 89, 112, 216)</sup>



De manera inversa, la excitación a un nivel de energía más alto, produce absorción de energía radiante de la misma longitud de onda de la línea de emisión particular, ver figura 46. <sup>(59, 187, 207)</sup>



## D. APLICACIÓN FORENSE DE LA ABSORCIÓN ATÓMICA

Esta técnica se ha usado con el fin de identificar, Plomo, Bario y Antimonio en las zonas más frecuentes de maculación producidas durante el uso de un arma de fuego. Esta técnica está basada en la absorción a diferentes longitudes de onda, las cuales son características para estos elementos en sus diferentes estados atómicos. Es un método fácil y su sensibilidad está muy cercana e incluso es comparable con la de activación de neutrones, ver figura 47. <sup>(68, 167, 216)</sup>



*Figura No. 47. Análisis por Espectrofotómetro de Absorción Atómica*

Algunos investigadores que en 1972 usaron espectrofotometría de flama encontraron que no era posible detectar concentraciones menores a microgramos de Bario y Antimonio; por esta razón se usa la espectrofotometría sin flama y con horno de grafito, la cual es capaz de detectar y cuantificar el Antimonio no siendo así en la detección de Bario, ya que este elemento reacciona con el grafito formando el carburo correspondiente. Este compuesto presenta un punto de fusión cercano a los 3000 ° C y en virtud de que los atomizadores normales cuentan con una temperatura máxima de calentamiento de 2700 ° C, no es posible vaporizarlo totalmente, razón por la cual los resultados que se obtienen carecen de veracidad. <sup>(112)</sup>

Fue hasta el año de 1973 cuando Renshaw sugirió el empleo de una banda de Tantalio integrada al tubo de grafito, con el fin de prevenir la formación de carburos e incrementar la sensibilidad para los elementos sujetos a estudio, obteniendo excelentes resultados. <sup>(68, 185, 187)</sup>

En México se utiliza el Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA) para el análisis químico en la investigación de disparo de arma de fuego a partir de los componentes de la deflagración de la pólvora y otros elementos constitutivos del cartucho. Un inconveniente de la técnica consiste en que para el manejo del instrumento se requiere de experiencia previa en el mismo, además de experiencia de la técnica aplicada para fines forenses, siendo importante para ello una guía o manual para la aplicación del método forense. <sup>(13, 17, 18, 20, 35, 187)</sup>

Se ha reportado que la espectrometría de absorción atómica (EAA) convencional es lo suficientemente sensible para la detección de Pb en muestras de RDAF, pero insuficiente para el análisis de Ba y Sb. Sin embargo, la introducción de atomizadores electrotérmicos (barra de carbón, tantalio, y el horno de tubo de grafito) han hecho de la EAA sin llama adecuada para el análisis de Ba y Sb en muestras de RDAF <sup>(191)</sup>. Las muestras se recolectan con más frecuencia con gasas de algodón y ácido nítrico diluido al 5 por ciento <sup>(41,105)</sup>.

La EAA sin llama ha sido reportada como una técnica exitosa para el análisis de RDAF inorgánicos, ya que es fácilmente disponible y económico <sup>(28)</sup>. Tiene una ventaja sobre el AAN, ya que tiene una excelente sensibilidad para Ba y Sb, y se puede utilizar para detectar otros elementos de interés, incluyendo Pb <sup>(106)</sup>.

Se ha aplicado la EAA para la determinación de distancias de disparo, en base a los patrones de concentración de Pb alrededor de los agujeros de bala <sup>(112)</sup>, y para la detección de RDAF en recolección con gasa, tomadas de las manos por la determinación de las concentraciones de Antimonio y Bario <sup>(106)</sup>.

Ravreby <sup>(181)</sup> reportó el uso de EAA de llama y sin llama para el análisis de los residuos recogidos en los agujeros de bala. Fueron analizados los elementos procedentes de la bala, la vaina, el iniciador y de las armas de fuego (Cu, Zn, Pb, Sb, Ni, Fe, Ba, K, Sr [proveniente de la pintura en las puntas de bala de balas trazadoras] y estaño). Los resultados proporcionan un medio para identificar el tipo de munición utilizada.

Reed y col. <sup>(184)</sup> aplicaron el análisis por EAA de los RDAF en las manos de 112 casos de suicidio. Con los niveles de concentración mínima fijados en 0.2 µg para Sb y 0.3 µg para Ba, obtuvieron resultados positivos en el 38 por ciento de los casos. Se reportó que el factor más importante en la obtención de buenos resultados es la condición de las manos de toma de muestra. El muestreo realizado en las manos limpias y secas en la escena del crimen o protegidas con bolsas de papel durante el transporte de la víctima han proporcionado los resultados de RDAF más consistentes. Los retrasos en tiempo, las características de las armas usadas en el delito, y la ubicación del cuerpo son consideraciones secundarias.

Cooper y col. <sup>(41)</sup> utilizaron la EAA sin llama para el análisis de los niveles de Sb y Ba en las manos de personas próximas a las descargas de armas de fuego, usando la piel porcina como un sustituto. Se fijaron los niveles de concentración mínima en 0.05 µg / mL para Sb y 0.50 µg / mL para Ba. En la mayoría de los casos, los niveles de Sb y Ba fueron sólo ligeramente elevados a una distancia de 1 pie (0.35 m) del disparo.

Koons <sup>(105)</sup> examinó una serie de problemas relacionados con la EAA. La extracción incompleta de Sb a partir de la recolección con gasa ha demostrado ser un problema, incluso con un método optimizado, sólo se extrajo del 60 a 70 por ciento, en comparación con una extracción casi completa de Pb y Ba. Otros problemas se derivan del proceso de extracción incluye la variabilidad de los perfiles de absorbancia-tiempo para Sb, y el aumento de absorbancia de Ba causada por varios constituyentes de la matriz. También se ha reportado la problemática que causa la contaminación crítica de las gasas y su potencial para impedir las extracciones efectivas. Se han propuesto métodos de incineración para superar este problema, sin embargo, Koons también informa buenas recuperaciones de gasas contaminadas utilizando ácido nítrico al 10 por ciento como método de digestión de la muestra <sup>(105)</sup>.

El valor de la EAA en términos de análisis de RDAF se ha mostrado más en tela de juicio por Aleksandar <sup>(1)</sup>, quien criticó el método en base de un gran número de resultados falsos negativos, se ha demostrado que produce cerca de 40 por ciento.

La espectrofotometría de absorción atómica ha desplazado casi completamente a la fotometría de flama, debido a que esta última es más susceptible de interferencias y la sensibilidad en ambos métodos es similar. La principal aplicación de la fotometría de flama es la detección de sodio y potasio. Por EAA es posible determinar más de 70 elementos. La espectroscopia de fluorescencia atómica es más sensible que estas dos técnicas espectroscópicas, sin embargo, requiere de fuentes de radiación más intensas. Esta técnica produce mayores efectos de interferencia y este es otro factor limitante de la fluorescencia atómica. <sup>(35, 75, 194)</sup>

La EAA en flama es a la fecha la técnica más ampliamente utilizada para determinar elementos metálicos y metaloides. Esta técnica tiene grandes convenientes y es de costo relativamente bajo, pudiéndose aplicar a una gran variedad de muestras. Acoplado un instrumento de absorción atómica a un horno de Grafito y a un generador de hidruros se alcanzan límites de detección hasta de ppb, lo cual lo hace indispensable en áreas como son: estudios de contaminación ambiental, análisis de alimentos, análisis de aguas potables y residuales, diagnóstico clínico, etc. <sup>(83, 170, 210, 232)</sup>



Otro uso del espectrofotómetro de absorción atómica en la química legal es para la determinación de concentraciones de Plomo en explosivos, el posible contenido de Plomo en dulces y cosméticos, también se utiliza para la detección de metales en fertilizantes y fungicidas. Se ha determinado Oro y Molibdeno en la sangre por exposición de los trabajadores de minas, concentración de Plomo, cadmio, manganeso, arsénico, mercurio en muestras ambientales, agua de empresas, albercas y aguas potables, ver cuadro 18. (68, 86, 201, 216, 232)

*Cuadro No. 18. Aplicaciones de estudio de la Espectrofotometría de Absorción Atómica.*

<b>Matriz</b>	<b>Elementos</b>
Fluidos corporales	As, Se, Hg.
Aguas residuales	As, Hg.
Sedimentos	As
Agua potable, agua mineral	As
Hígado de bovino, tejidos animales, harinas de arroz y trigo	Se
Cenizas volátiles	As, Se, Sb
Aceros	As, Bi, Sb, Se
Espinacas, huertos, pinos	Hg



*Figura No. 48. Espectrofotómetro de Absorción Atómica*

El método aquí descrito utiliza un espectrofotómetro de absorción atómica, ver figura 48, el cual se compone en general de un detector de flama y un horno de grafito que resiste los cambios drásticos de temperatura. El EAA se utiliza en la química legal para la determinación de metales (13, 99, 100, 201), perfil de armas de fuego (125, 164), concentraciones de Plomo en dulces (125), perfil de cohetes (125) y en la detección de metales en fertilizantes y fungicidas (125), entre otros. Sin embargo, se debe tener en cuenta el manejo de diferentes matrices para cada tipo de muestra ya que su

composición varía. (54, 55, 57, 59, 60, 61, 62, 66-68, 70, 71) Además, el manejo de esta técnica requiere de pericia y experiencia en su ejecución, sobre todo para la debida interpretación de los resultados. Por lo anterior, es importante tener un manual de procedimiento técnico y/o interpretación de resultados cuando se aplique en el campo forense. (91, 232)

La espectrometría de absorción atómica (a menudo llamada AA) es un método que utiliza comúnmente un nebulizador pre-quemador (o cámara de nebulización) para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que suministra una llama con una longitud de trayecto más larga.<sup>(13)</sup> Cada lámpara tiene una radiación de longitud de onda característica dependiendo del elemento que se desee analizar, ver figura 49.<sup>(54)</sup>

Figura No. 49. Elementos detectables en absorción atómica (marcados de color rosa).

H																			He	
Li	Be																			Ne
Na	Mg																			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra	Ac																		

La temperatura de la llama es lo bastante baja para que la llama de por sí no excite los átomos de la muestra de su estado fundamental. El nebulizador y la llama se usan para desolvatar y atomizar la muestra, pero la excitación de los átomos del analito es hecha por el uso de lámparas que brillan a través de la llama a diversas longitudes de onda para cada tipo de analito.<sup>(13, 241)</sup>

En la AA, la cantidad de luz absorbida después de pasar a través de la llama determina la cantidad de analito en la muestra. Una mufla de grafito para calentar la muestra a fin de desolvatarla y atomizarla se utiliza comúnmente para aumentar la sensibilidad. El método del horno de grafito puede analizar también algunas muestras sólidas o semisólidas. Debido a su buena sensibilidad y selectividad, sigue siendo un método de análisis comúnmente usado para ciertos elementos traza en muestras acuosas.<sup>(13)</sup>

## E. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE ABSORCIÓN ATÓMICA

### 1. Ventajas:

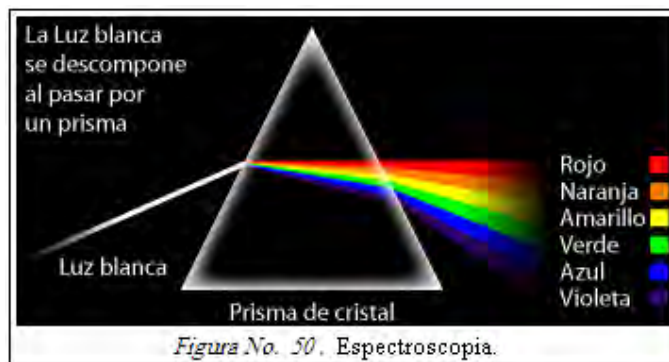
- Posee una elevada sensibilidad comparable con la técnica de activación de neutrones
- Genera baja incidencia de falsos positivos
- Implica un desarrollo de Método y Validación. Se demuestra el adecuado funcionamiento del Espectro de AA por su precisión y sensibilidad.
- Permite la corrección de fondo para muestras complejas.
- Provee un mejoramiento de la estabilidad de la señal con la función *smoothing*, incluso en expansión de escala, para mejorar los límites de detección y una precisión analítica superior.
- Permite la corrección de fondo no uniforme y algunas interferencias de espectro.
- Aplica a una amplia variedad de matrices de muestra.
- Elimina fuentes de error potenciales.
- Es de operación automática
- La calibración del equipo la realiza con diluciones automatizadas.
- Analiza varios elementos de manera secuencial y automatizada.
- Permite un consumo de la muestra mínimo (menos de 500  $\mu\text{L}$  por determinación)
- Se puede variar el volumen de muestreo para modificar la sensibilidad o para superar interferencias potenciales.
- Permite el uso de modificadores de matriz y otros agentes reductivos tales como  $\text{NaBH}_4$  y  $\text{SnCl}_2$  para preconcentrar el analito y mejorar la sensibilidad de la determinación. <sup>(35, 75, 89, 90, 100, 136, 185)</sup>

### 2. Desventajas:

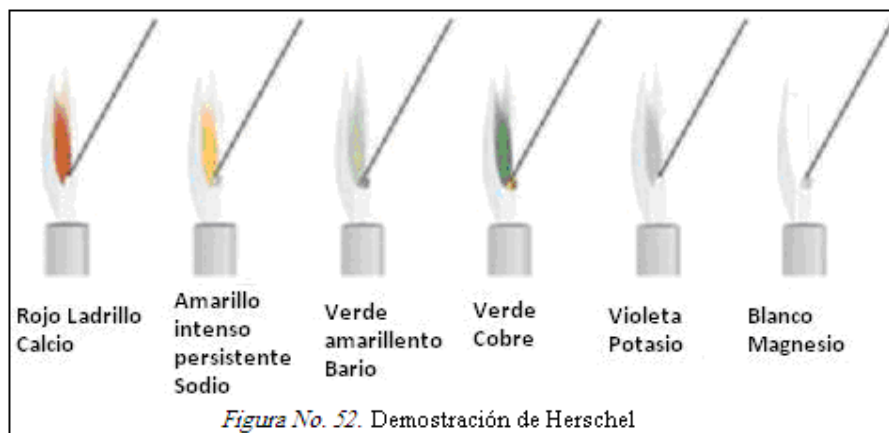
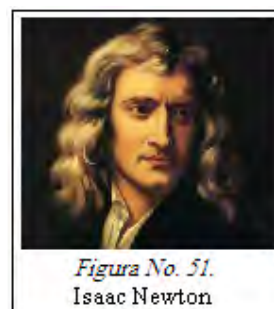
- Si se aplica unas cuantas horas después de haber disparado un arma de fuego, la incidencia de falsos negativos es enorme, llegando esto al máximo en ocho horas.
- El equipo requiere de inversión en sus dispositivos para su adecuado funcionamiento y su mantenimiento.
- El laboratorio que trabaja con aparatos que requieren precisión en sus mediciones realizan el Control de Calidad de los instrumentos; por lo tanto el uso de este aparato debe ser verificado o validado. <sup>(75, 112, 136, 188)</sup>

## F. ANTECEDENTES DE LA ABSORCIÓN ATÓMICA

El término espectroscopía significa la observación y el estudio del espectro, o registro que se tiene de una especie tal como una molécula, un ion o un átomo, cuando estas especies son excitadas por alguna fuente de energía que sea apropiada para el caso, ver figura 50.



Uno de los pioneros en la espectroscopia fue Isaac Newton, ver figura 51, quien a principios de 1600 observó y estudió el comportamiento de la luz solar cuando esta atraviesa por un prisma. En 1831, J.F. Herschel demostró que las sales de diferentes metales producen distintas coloraciones a la flama, ver figura 52, cuando las sales disueltas o en forma directa son puestas en contacto con ésta. Así por ejemplo la sales de calcio dan a la flama un color naranja, las de sodio un color amarillo, las de potasio un color violeta, las de cobre un verde azulado, las de estroncio un color verde amarillo, etc. <sup>(188, 215)</sup>





Estas observaciones fueron corroboradas posteriormente por otros investigadores sugiriendo que de esta forma podría identificarse el metal formador de la sal en un compuesto químico específico. Kirschoff y Bunsen, ver figura 53, en 1859 ampliaron el conocimiento de la naturaleza de este fenómeno, cuando la luz colorida producida por el metal en la flama la hicieron incidir en un depósito óptico que separa la radiación emitida por el metal, de la luz solar.

En éste instrumento que fue llamado espectroscopio (espectroscopio = observación del espectro) se observa que cada metal que emite radiación de diferente color, presenta líneas que aparecen en diferentes posiciones en la pantalla o campo de observación, y esto es independientemente de las condiciones en que se realiza el experimento así como de la naturaleza de la sal metálica y únicamente depende del metal. Adicionalmente, la intensidad de la línea está directamente relacionada a la concentración del elemento en solución. <sup>(59, 115, 189, 215)</sup>

De esta manera se tiene una forma inequívoca de identificar el elemento (Por la posición de sus líneas), así como una manera de identificar éste (por la intensidad de las líneas producidas).

A principios del siglo XX no se conocían todos los elementos de la tabla periódica y frecuentemente se incurría en errores, al dar por descubiertos elementos nuevos cuando en realidad eran elementos ya conocidos.

Gracias al desarrollo de la espectroscopia cuando se daba la noticia de haber encontrado algún elemento nuevo, se observaba su espectro. Si este ya coincidía con los elementos ya conocidos se descartaba la novedad del elemento, si por el contrario no coincidía con ninguno de los espectros de elementos ya conocidos la prueba era inobjetable y se consideraba uno más de la lista de elementos químicos. <sup>(188)</sup>

Aunque las aplicaciones de la espectroscopia en el análisis cualitativo fueron casi inmediatas, su utilidad en el aspecto cuantitativo tuvo que esperar muchos años, ya que el desarrollo científico y tecnológico de ese momento era insuficiente. <sup>(59)</sup>

A pesar de que como se ha mencionado antes, el potencial de la espectroscopia en el análisis cuantitativo era conocido desde fines del siglo pasado, su desarrollo y amplia aplicación en el análisis químico es tan reciente que apenas en 1952 tuvo desarrollo el primer equipo comercial de espectroscopia de absorción atómica para la cuantificación de metales. <sup>(188)</sup>

Esta lentitud en la adaptación de técnicas espectroscópicas al análisis químico cuantitativo ha sido compensada por el alto grado de desarrollo que ha alcanzado en los últimos años.

## G. LEY DE LAMBERT Y BEER

La absorbancia de radiación electromagnética producida por una especie absorbente es directamente proporcional a la trayectoria de la radiación a través de la solución y a la concentración de la disolución muestra que produce la absorción, ver figura 54. <sup>(35, 70, 215)</sup>

$$A = a b c$$

Donde

•a = absorptividad, ( $\epsilon$ = absorptividad molar)

Es una propiedad de la materia relacionada únicamente con la naturaleza de la misma.

a cuando la concentración está en mg/L

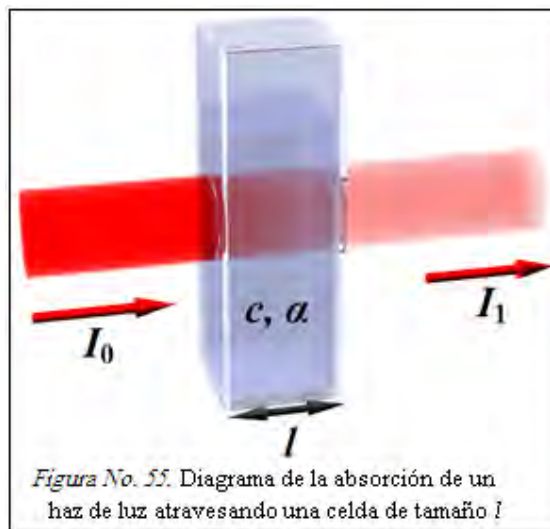
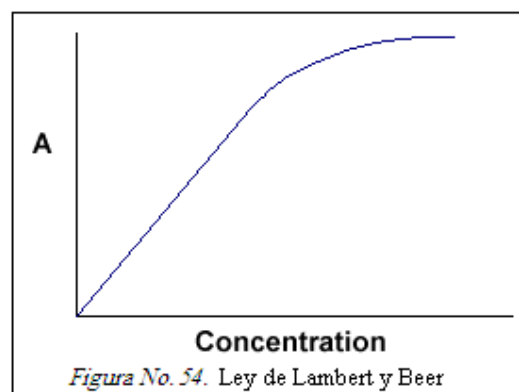
$\epsilon$  cuando la concentración está en mol/L

•b = Trayectoria de la radiación a través de la muestra (cm)

•c= concentración (mg/L ó mol/L)

La ley de Beer-Lambert relaciona la intensidad de luz entrante en un medio con la intensidad saliente después de que en dicho medio se produzca absorción ver figura 55. La relación entre ambas intensidades puede expresarse a través de la siguiente relación:

$$\frac{I_1}{I_0} = e^{-abc} = e^{-A}$$



Donde:

$I_1, I_0$ , son las intensidades saliente y entrante respectivamente.

$A = \alpha \ell c$ , es la absorbancia, que puede calcularse también como:

$$A = -\ln \frac{I_1}{I_0}$$

$\ell$  es la longitud atravesada por la luz en el medio,

$c$  es la concentración del absorbente en el medio.

$\alpha = \frac{4\pi k_\lambda}{\lambda}$  es el coeficiente de absorción:

$\lambda$  es la longitud de onda de la luz absorbida.

$k_\lambda$  es el coeficiente de extinción.

La ley explica que hay una relación exponencial entre la transmisión de luz a través de una sustancia y la concentración de la sustancia, así como también entre la transmisión y la longitud del cuerpo que la luz atraviesa. Si conocemos  $l$  y  $\alpha$ , la concentración de la sustancia puede ser deducida a partir de la cantidad de luz transmitida. <sup>(35, 189)</sup>

Las unidades de  $c$  y  $\alpha$  dependen del modo en que se exprese la concentración de la sustancia absorbente. Si la sustancia es líquida, se suele expresar como una fracción molar. Las unidades de  $\alpha$  son la inversa de la longitud (por ejemplo  $\text{cm}^{-1}$ ). En el caso de los gases,  $c$  puede ser expresada como densidad (la longitud al cubo, por ejemplo  $\text{cm}^3$ ), en cuyo caso  $\alpha$  es una *sección representativa de la absorción* y tiene las unidades en longitud al cuadrado ( $\text{cm}^2$ , por ejemplo). Si la concentración de  $c$  está expresada en moles por volumen,  $\alpha$  es la absorbancia molar normalmente dada en  $\text{mol cm}^{-2}$ . <sup>(89, 189, 215)</sup>

El valor del coeficiente de absorción  $\alpha$  varía según los materiales absorbentes y con la longitud de onda para cada material en particular. Se suele determinar experimentalmente. La ley tiende a no ser válida para concentraciones muy elevadas, especialmente si el material dispersa mucho la luz. La relación de la ley entre concentración y absorción de luz está basada en el uso de espectroscopia para identificar sustancias. <sup>(70)</sup>

## **1. Limitaciones de la ley de Lambert-Beer**

Esta ley permite establecer una relación lineal entre absorbancia y concentraciones de una especie absorbente a una temperatura dada. La representación de absorbancia frente a concentración es una recta que pasa por el origen. Sin embargo, se encuentran frecuentes desviaciones con relación a la proporcionalidad directa entre absorbancias y concentraciones que limitan la aplicación de la ley. Las principales causas son:

♦ **La concentración.** Sólo es aplicable a disoluciones diluidas (menor a  $10^{-2}$  M); en disoluciones concentradas la distancia entre partículas absorbentes es tan pequeña que se produce una modificación en la distribución de cargas de las mismas, lo que se traduce en una alteración en la capacidad de absorción a una longitud de onda determinada. Este efecto se puede eliminar mediante dilución. <sup>(188)</sup>

♦ **La interacción entre el soluto y la radiación** debida a mecanismos diferentes a la absorción pero que producen alteraciones en la intensidad de la luz, tales como la dispersión, reflexión, la fluorescencia, etc.

♦ **Utilización de radiación no monocromática**, puesto que la ley está definida para radiaciones con una sola longitud de onda. Sin embargo, si la calidad del equipo no es buena, se obtienen bandas de radiaciones con un estrecho intervalo de longitudes de onda. <sup>(189)</sup>

♦ **Falta de uniformidad** de la muestra o especie absorbente, o presencia de impurezas.

♦ **Desviaciones químicas**, debidas a reacciones del absorbente con el disolvente. <sup>(35, 215)</sup>

## **H. ESPECTROSCOPIA DE ÁTOMOS**

La espectroscopía atómica se puede dividir en tres clases: <sup>(35)</sup>

1. Espectroscopía de Emisión Atómica (EEA)
2. Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)
3. Espectroscopía de Fluorescencia Atómica (EFA)



## 1. Espectroscopía de emisión en flama (EEA)

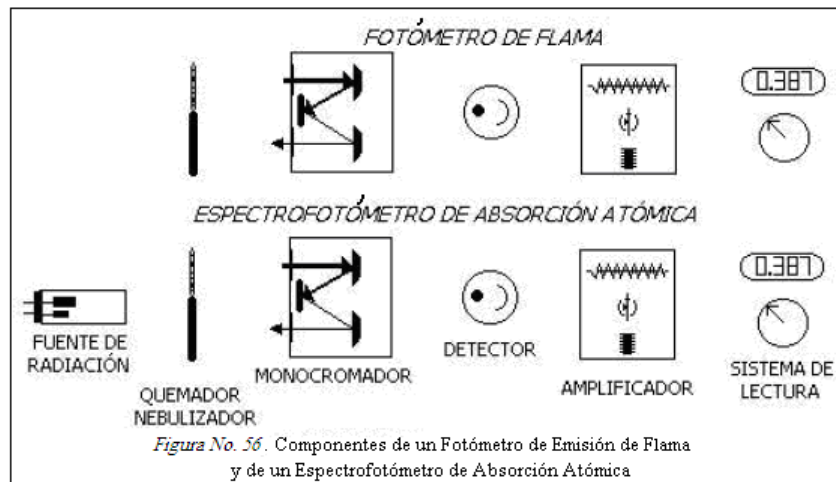
La espectroscopia de emisión en átomos se basa en medir la intensidad de una línea de emisión específica del elemento que se desea determinar. Cuanto mayor sea la intensidad de ésta línea mayor es su concentración. <sup>(7)</sup>

En los instrumentos de EEA, la flama atomiza y excita los componentes de la muestras. Estos emiten radiación electromagnética de diferentes longitudes de onda que son separadas en el monocromador y la línea de interés llega al detector, al amplificador y finalmente al sistema de lectura. Las relativamente bajas temperaturas de la flama, limitan la aplicación práctica de la EEA en flama a los elementos más fáciles de excitar, o en bajos potenciales de ionización, como son los elementos alcalinos ( Li,Na,K,Rb,Cs ) y los alcalinotérreos ( Ca, Mg, Sr, etc.). <sup>(7, 115)</sup>

## 2. Espectroscopía de absorción atómica en flama (EAA)

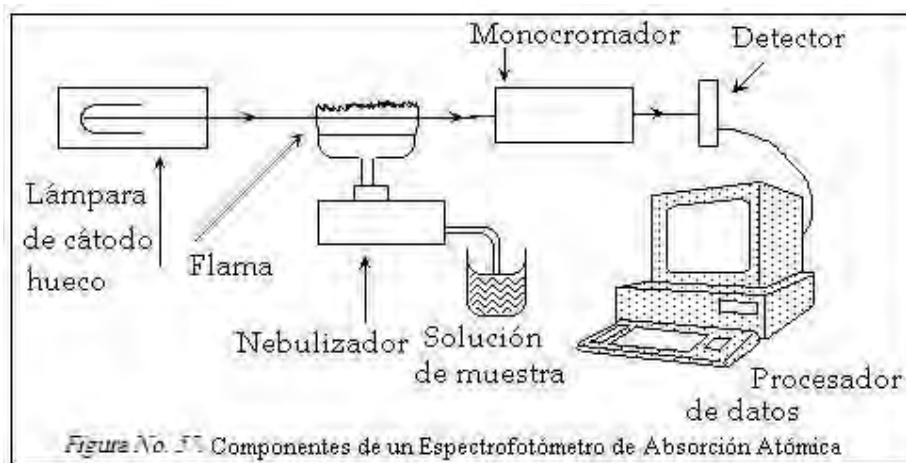
La espectroscopia de absorción atómica (EAA), tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos, está determinada por la ley de Beer, que relaciona ésta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbedores. <sup>(127, 189)</sup>

Los componentes instrumentales de un equipo de espectrofotometría de absorción atómica son los similares a los de un fotómetro o espectrofotómetro de flama, excepto que en EAA se requiere de una fuente de radiación necesaria para excitar los átomos del analito. Estos componentes se representan en la figura 56. <sup>(115, 187)</sup>



# I. COMPONENTES DE UN ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA

- b. Una fuente de radiación que emita una línea específica correspondiente a la necesaria para efectuar una transición en los átomos del elemento analizado.
- c. Un nebulizador, que por aspiración de la muestra líquida, forme pequeñas gotas para una atomización más eficiente.
- d. Un Quemador, en el cual por efecto de la temperatura alcanzada en la combustión y por la reacción de combustión misma, se favorezca la formación de átomos a partir de los componentes en solución.
- e. Un sistema óptico que separe la radiación de longitud de onda de interés, de todas las demás radiaciones que entran a dicho sistema. <sup>(198)</sup>
- f. Un detector o transductor, que sea capaz de transformar, en relación proporcional, las señales de intensidad de radiación electromagnética, en señales eléctricas o de intensidad de corriente.
- g. Una amplificador o sistema electrónico, que como su nombre lo indica amplifica la señal eléctrica producida, para que en el siguiente paso pueda ser procesada con circuitos y sistemas electrónicos comunes.
- h. Por último, se requiere de un sistema de lectura en el cual la señal de intensidad de corriente, sea convertida a una señal que el operario pueda interpretar (ejemplo: transmitancia o absorbancia). Este sistema de lectura, puede ser una escala de aguja, una escala de dígitos, un graficador, una serie de datos que pueden ser procesados a su vez por una computadora, etc. Ver figura 57. <sup>(89, 127, 235)</sup>



## J. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA DE EAA

La técnica de absorción atómica en flama en una forma concisa consta de lo siguiente: la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Las gotas formadas son conducidas a una flama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración. Una vez que la señal de la lámpara pasa por la flama llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura. <sup>(35, 68)</sup>

## K. ATOMIZACIÓN CON LLAMA

En un atomizador con llama la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante mezclado con el gas combustible y se transforma en una llama donde se produce la atomización. El primer paso es la desolvatación en el que se evapora el disolvente hasta producir un aerosol molecular sólido finamente dividido. Luego, la disociación de la mayoría de estas moléculas produce un gas atómico. <sup>(13, 68, 127)</sup>

Las regiones más importantes de la llama son la zona de combustión primaria secundaria y zona interzonal, esta última es la zona más rica en átomos libres y es la más ampliamente utilizada. <sup>(13, 127, 216)</sup>

La temperatura máxima se localiza aproximadamente 1 cm por encima de la zona de combustión primaria. En el cuadro 19 se enlistan los tipos de llama según el tipo de combustible y oxidante. <sup>(13)</sup>

*Cuadro No. 19. Tipos de llama*

<b>Combustible</b>	<b>Oxidante</b>	<b>Temperatura ( ° C)</b>
Gas LP	Aire	1700-1900
Gas LP	Oxígeno	2700-2800
Hidrógeno	Aire	2000-2100
Hidrógeno	Oxígeno	2550-2700
Acetileno	Aire	2100-2400
Acetileno	Oxígeno	3050-3150
Acetileno	Óxido nitroso	2600-2800

El aerosol formado por el flujo del gas oxidante, se mezcla con el combustible y se pasa a través de una zona deflectores que eliminan las gotitas que no sean muy finas. Como consecuencia de la acción de estas, la mayor parte de la muestra se recoge en el fondo de una cámara y se drena hacia un contenedor de desechos. El aerosol, el oxidante y el combustible se queman en un mechero provisto de una ranura de 1 mm o 2 de ancho por 5 ó 10 mm de longitud. Estos mecheros proporcionan una llama relativamente estable y larga, estas propiedades aumentan la sensibilidad y la reproducibilidad. <sup>(13)</sup>

Los caudales de oxidante y combustible constituyen variables importantes que requieren un control preciso. Es deseable poder variar cada uno de ellos en un intervalo amplio para poder encontrar experimentalmente las condiciones óptimas para la atomización. <sup>(13, 68)</sup>

### **1. Tipos de flamas**

Aunque a lo largo del desarrollo de la EAA se han utilizado diferentes combinaciones de gases para producir la reacción de combustión en el quemador (ejemplo: oxígeno-acetileno, aire-hidrógeno, oxígeno-hidrógeno, etc.), las únicas combinaciones que hoy en día se emplean con fines prácticos son las flamas: aire-propano, aire-acetileno, óxido nitroso-acetileno.

En la figura 58 se encuentra el símbolo del elemento a determinar, e inmediatamente abajo la o las líneas recomendadas para su análisis (en nanómetros). Las flamas recomendadas aparecen en la parte inferior de cada elemento y tiene el siguiente significado: 0, no requiere flama; 1, flama aire-acetileno; 1+, flama aire-acetileno, rica en combustible; 2, flama aire-propano; 3, flama acetileno-óxido nitroso. En el caso de los elementos alcalinos se tiene el problema de que se ionizan fácilmente en flamas de alta temperatura, como aire-acetileno lo cual es una interferencia en la EAA. Para esto se utiliza un supresor de ionización, o se emplea una flama de menor temperatura, como lo es la flama de aire-propano y se determina el elemento por Espectroscopia de Emisión de Flama. <sup>(127)</sup>

La	Bc											B							
670.8 1,2	234.9 1+ 3											249.7 3							
Na	Mg											Al	Si						
589 589.6 1,2	285.2 1+											309.3 1+ 3	251.6 1+ 3						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se				
766.5 1+ 2	422.7 1	391.2 3	364.3 3	318.4 3	357.9 1+	279.5 1,2	248.3 1	240.7 1	232.0 1,2	324.8 1,2	213.9 2	287.4 1	265.2 3	193.7 1	196.0 1				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te				
780.0 1,2	460.7 1+	407.7 3	360.1 3	405.9 3	313.3 1+		349.9 1	343.5 1,2	244.8 247.6 1,2	328.1 2	228.8 2	303.9 1,2	286.3 224.6 1	217.6 1,2	214.3 1				
Ca	Ba	La	Hf	Ta	W	Re		Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Ni					
852.1 1	553.6 1+ 3	392.8 3	307.2 3	271.5 3	400.8 3	316.0 3		264.0 1	265.9 1,2	248.2 1+ 2	185.0 0,1,2	377.6 1,2	217.0 283.3 1,2	223.1 1,2					
							Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pr
							463.4 3		429.7 3	459.4 3	368.4 3	432.6 3	421.2 3	410.3 3	400.8 3	410.6 3	398.8 3	331.2 3	495.1 3
							U												
							351.4 3												

Figura No. 58. Elementos analizados por EAA, longitud de absorción máxima y flamas recomendadas.

Los métodos para evitar la ionización excesiva son: usar un supresor de ionización, una flama apropiada, la energía adecuada de la lámpara y que el analito no se encuentre en exceso.

## 2. Función y condiciones de las llamas

La llama tiene tres funciones básicas:

1. Permite pasar la muestra a analizar del estado líquido a estado gaseoso
2. Descompone los compuestos moleculares del elemento de interés en átomos individuales o en moléculas sencillas.
3. Excita estos átomos o moléculas.

Las condiciones que debe cumplir una llama para considerarla satisfactoria es que tenga la temperatura adecuada y que en ella se forme un ambiente gaseoso que permita las funciones mencionadas. Además, el ruido de fondo de la llama no debe interferir las observaciones a efectuar. Una llama típica consta de: cono interno, cono externo y zona entre conos como podemos observar en la figura 59. <sup>(89)</sup>

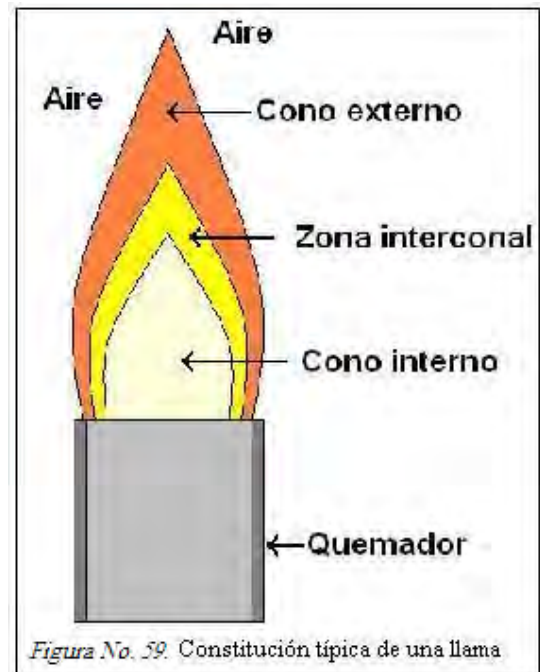


Figura No. 59. Constitución típica de una llama

El cono interno es la zona en que tiene lugar, generalmente, una combustión parcial, es decir sin equilibrio térmico. Esta zona se calienta por conducción y radiación a partir de la región más caliente que se encuentra sobre ella. En ella se forman los productos de oxidación intermedios, se produce una gran emisión de luz (a partir del combustible y no de la muestra), una elevada ionización y una gran concentración de radicales libres. Es muy poco utilizada para trabajo analítico.

Inmediatamente encima de la región del cono interno se encuentra la zona interconal. Es la llamada parte caliente de la llama y en ella tiene lugar una combustión completa y se alcanza casi un equilibrio termodinámico. Esta llama es la que se utiliza prácticamente en análisis por fotometría de llama y espectroscopía de absorción atómica. La altura de esta zona sobre el quemador varía considerablemente con el tipo de quemador, la naturaleza de los gases utilizados y su velocidad de flujo.

La región del cono externo es una zona de combustión secundaria en la que los productos parcialmente oxidados como el monóxido de carbono pueden completar su combustión. Esta región se enfría por el aire circundante y es, en general, una región poco útil. <sup>(203, 216)</sup>

### **3. Fenómenos que tienen lugar en la llama**

1. Se evapora el agua o los otros disolventes dejando como residuo diminutas partículas de sal seca.
2. La sal seca se vaporiza, es decir, pasa al estado gaseoso.
3. Las moléculas gaseosas, o una parte de ellas, se disocian progresivamente dando lugar a átomos neutros o radicales. Estos átomos neutros son las especies absorbentes en espectroscopía de absorción atómica y son las especies emisoras en fotometría de llama.
4. Parte de los átomos neutros se excitan térmicamente o se ionizan. La fracción excitada térmicamente es importante en análisis por fotometría de llama ya que el retorno al estado fundamental de los electrones excitados es el responsable de la emisión de la luz que se mide.
5. Parte de los átomos neutros o de los radicales que se encuentran en la llama pueden combinarse para formar nuevos compuestos gaseosos. La formación de estos compuestos reduce la población de los átomos neutros en las llamas y constituye las llamadas interferencias químicas que se presentan en los métodos de análisis que utilizan llamas. <sup>(235)</sup>

La eficacia con que las llamas producen átomos neutros tiene mucha importancia. La llama de óxido nitroso-acetileno, que es más caliente que la de aire acetileno, parece ser más efectiva para la formación de átomos neutros. Los metales alcalinos son una excepción, probablemente debido a que la ionización es apreciable en la llama caliente. En cualquier caso, estos dos tipos de llama son los más adecuados para fotometría de llama y absorción atómica. <sup>(68)</sup>

A las temperaturas ordinarias de llamas es relativamente baja la fracción de átomos del estado fundamental que se excita. Únicamente si la temperatura de la llama es muy elevada la fracción de átomos excitados empieza a ser apreciable. Este hecho pone de manifiesto la necesidad de controlar la temperatura de la llama cuidadosamente para fotometría de emisión. Por el contrario, la fracción de átomos en el estado fundamental es muy elevada y, por lo tanto, pequeñas fluctuaciones en la temperatura de la llama no son importantes para el análisis por absorción atómica. <sup>(194)</sup>

La ionización que tiene lugar en las llamas produce normalmente la pérdida de un sólo electrón y se puede representar:



Donde:

A = átomo neutro

A<sup>+</sup> = su ion positivo

e<sup>-</sup> = electrón libre

Este proceso de disociación depende de la concentración o de la presión, ya que una especie se disocia en dos. Al aumentar la presión parcial de los átomos en la llama, el porcentaje de ionización disminuye tal como debe esperarse de la aplicación de la ley de Le Châtelier. <sup>(35)</sup>

A la temperatura de la llama acetileno-oxígeno la mayor parte de los elementos se encuentran apreciablemente ionizados. El grado de ionización del elemento a analizar puede disminuirse por adición de una elevada concentración de otro elemento que sea más fácilmente ionizable (tampón de radiación o supresor de ionización). Es preferible, por lo general, suprimir de este modo la ionización a utilizar temperaturas de llama más bajas que hacen aumentar las interferencias químicas.

#### **4. Características del funcionamiento de los atomizadores de llama**

La **señal de salida** del detector aumenta al máximo algunos segundos después de la ignición y cae rápidamente a cero cuando los productos de atomización salen fuera. <sup>(13, 68)</sup>

La **técnica de atomización en vapor frío** solamente aplicable a la determinación de mercurio ya que es el único elemento metálico que tiene una presión vapor apreciable a temperatura ambiente. <sup>(13, 216)</sup>

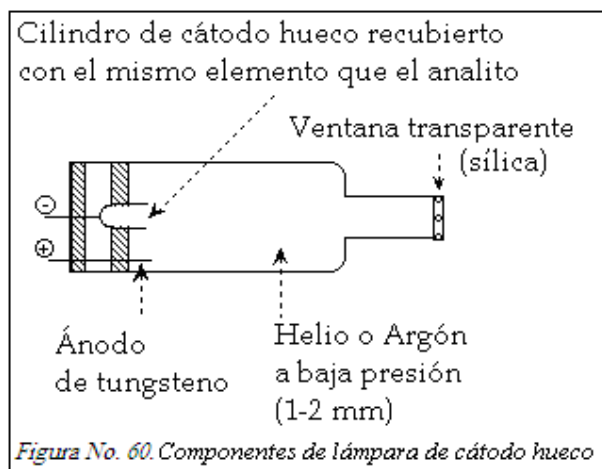
Las **fuentes de radiación** en los métodos analíticos basados en la absorción atómica son potencialmente muy específicas, ya que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas (de 0.002 a 0.0005nm), y las energías de transición electrónica son específicas de cada elemento <sup>(13)</sup>

Las **lámparas de cátodo hueco** consisten en un ánodo de wolframio y un cátodo cilíndrico cerradas herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón / argón a una presión de 1 a 5 mmHg. El cátodo está constituido con el metal cuyo espectro se desea obtener, o bien, sirve de soporte para una capa de dicho metal. Una parte de estos átomos se excitan con la luz que pasa a través de ellos y, de este modo, al volver al estado fundamental emiten su radiación característica, los átomos metálicos se vuelven a depositar difundiendo de nuevo hacia la superficie del cátodo o hacia las paredes del vidrio. La configuración cilíndrica del cátodo tiende a concentrar la radiación en una región limitada del tubo metálico, este diseño aumenta la probabilidad de que la redepositación sea en el cátodo y no sobre la pared del vidrio. <sup>(13, 68, 194, 203)</sup>

Existen equipos que tienen capacidad para 4 lámparas, es decir, para detectar hasta 4 elementos al mismo tiempo. Cada lámpara cuenta con cierta radiación y longitud de onda.

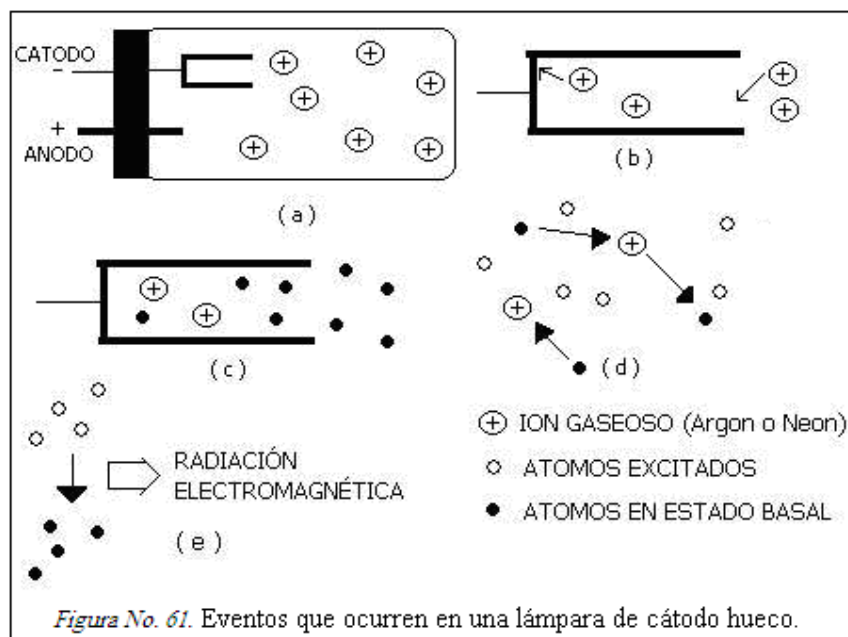


## L. LÁMPARA DE CÁTODO HUECO



Este tipo de fuente de radiación es de las ampliamente difundidas en la EAA. Las lámparas de cátodo hueco (HCL, Hollow Cathode Lamp) consisten de un cilindro de vidrio sellado al vacío y con un gas inerte en su interior. Dentro de este mismo cilindro se encuentran dos filamentos; uno de ellos es el cátodo y el otro el ánodo. El ánodo generalmente es un alambre grueso hecho de níquel o tungsteno, el cátodo es en forma de un cilindro hueco, en el interior del cual se encuentra

depositado en forma de una capa el elemento metálico que se va a excitar. También regularmente y cuando esto es posible el cátodo está enteramente hecho del metal a analizar, ver figura 60. <sup>(112)</sup>



El cátodo es la terminal negativa y el ánodo es la positiva, cuando se aplica una diferencia de potencial entre las dos terminales ocurre una serie de eventos que se muestra en la figura 61 y que son descritos a continuación: <sup>(194)</sup>

a) Por efecto del voltaje aplicado entre los dos electrodos ocurre una descarga eléctrica. Si el cátodo consiste de dos electrodos paralelos o de un cilindro hueco, bajo

circunstancias adecuadas la mayor parte de la descarga ocurre dentro del cátodo.

b) Estas descargas eléctricas aumentan la energía cinética y favorecen la ionización de las moléculas de gas inerte. Estas especies ionizadas requieren carga positiva, por lo cual son atraídas hacia el cátodo.

c) Al chocar los iones de gas inerte ( $Ar^+$  en este caso) con las paredes del cátodo, son desprendidos átomos del metal de que está el cátodo o depositado sobre la superficie del mismo.

- d) Después de desprenderse del cátodo, los átomos producidos son excitados por choques moleculares con los iones y átomos de argón.
- e) Los átomos excitados no pueden permanecer indefinidamente en un estado de energía superior y procede el paso de emisión electromagnética. <sup>(68)</sup>

A través de esta serie de procesos se obtiene un haz de radiación bien concentrado, ya que casi la totalidad de los eventos ocurren dentro del cátodo de la lámpara. También el resultado final es la obtención de un espectro característico del elemento del que está hecho el cátodo de la lámpara. <sup>(35, 203)</sup>

### **1. Procesos en la lámpara de cátodo hueco**

**i. Atomización** La espectroscopía de absorción atómica requiere que los átomos del analito estén en fase gaseosa. Los iones ó átomos de la muestra deben de estar disueltos y vaporizados en una fuente de alta temperatura como una llama u horno de grafito. La llama de AA puede analizar solamente disoluciones, mientras que el horno de grafito de AA puede aceptar disoluciones, lodos y muestras sólidas. La llama de AA utiliza un quemador tipo slot para incrementar la longitud de paso a su través y por lo tanto para incrementar la absorbancia total. Las disoluciones de muestra se aspiran junto con el flujo de gas en una cámara de nebulización y mezclado para formar pequeñas gotas antes de entrar a la llama. La cámara u horno de grafito tiene alguna ventaja sobre la llama. Es mucho mejor un atomizador (eficiente) que una llama y puede aceptar cantidades muy pequeñas de muestra. También suministra un ambiente reductor para elementos fácilmente oxidables. Las muestras se colocan directamente en un horno de grafito y el horno se calienta eléctricamente en varias etapas para secar la muestra, calcina la muestra orgánica y vaporiza los átomos de analito. <sup>(188)</sup>

**ii. Separación de la luz y detección** Los espectrómetros utilizan monocromadores y detectores para luz UV y visible. El propósito más importante del monocromador es aislar la línea de absorción de la luz de fondo debida a las interferencias . Los tubos de fotomultiplicador son los detectores más comunes utilizados en la espectroscopia de AA. <sup>(203, 216)</sup>

La fuente de luz utilizada es una lámpara de cátodo hueco del elemento que está siendo medido. Los láseres se utilizan también en instrumentos de investigación. Dado que los láseres tienen la intensidad suficiente para excitar a los átomos a niveles de energía superiores, permiten tanto a la Absorción Atómica como las medidas de fluorescencia atómica en un mismo instrumento. La desventaja es que solo se puede medir un elemento a la vez, por lo que no suele utilizarse para la rutina de absorción atómica.

Cuando se aplica potencia a una lámpara de cátodo hueco, la descarga produce el efecto llamado “puttering” (arrancar átomos del cátodo). Los átomos de gas se ionizan y aceleran hacia la superficie negativa del cátodo, donde la colisión produce una salida de los átomos del analito. Los átomos de analito chocan con átomos de gas con un exceso de energía, y se excitan. Los átomos excitados emiten fotones, dando lugar al espectro característico del elemento. 1. Desalojo, 2. Excitación, 3. Emisión. <sup>(235)</sup>

## **M. LÁMPARAS INDIVIDUALES Y DE MULTIELEMENTOS**

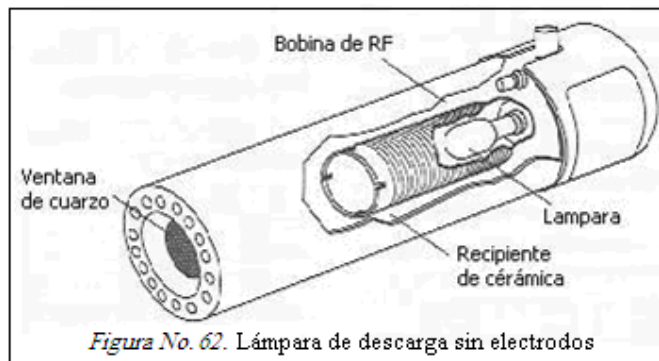
En el caso de las lámparas de cátodo hueco, es posible tener lámparas individuales de multielementos. Cuando existe la seguridad de que no hay interferencias espectrales entre elementos y cuando las propiedades metalúrgicas son adecuadas para hacer la aleación necesaria se pueden construir cátodos con más de un elemento metálico. De esta forma una lámpara puede servir para determinar uno, dos, tres o hasta seis elementos. El costo de una lámpara de multielementos, es menor a la suma del costo de cada una de las diferentes lámparas individuales, desafortunadamente este tipo de lámparas tienen grandes inconvenientes, entre ellos principalmente el que el haz de radiación producido no tiene la intensidad ni la pureza espectral que proporciona una lámpara individual. <sup>(235)</sup>

Otra gran desventaja que tienen, es que aún y cuando se emplee la lámpara para determinar un solo elemento, los elementos concomitantes también se están gastando sin obtener provecho de ellos. Para elegir entre una lámpara de cátodo hueco individual y una de multielementos deben considerarse factores como: frecuencia de uso, grado de exactitud requerida en los resultados, presupuesto de laboratorio, etc. <sup>(89)</sup>

## **N. LÁMPARA DE DESCARGA SIN ELECTRODOS**

Las fuentes de radiación de este tipo tienen la misma finalidad que las lámparas de cátodo hueco, solo que la forma de excitación de los átomos emisores de radiación es diferente.

La lámpara de descarga sin electrodos se construyen colocando una pequeña cantidad de una sal del elemento metálico (generalmente un yoduro), o el elemento metálico mismo si así es más conveniente, en un recipiente de cuarzo, el cual previamente se ha sometido al vacío antes de sellarse. Posteriormente, esta ampollita de cuarzo se coloca dentro de un cilindro de cerámica el cual está acoplado a un generador de radiofrecuencia, ver figura 62. <sup>(188, 203, 216)</sup>



Cuando la lámpara se enciende se forma un campo de microondas el cual causa la volatilización y la excitación de algunos átomos del elemento depositado en la cápsula de cuarzo de la lámpara y así se forma el haz de radiación del elemento específico a determinar. La figura 62 es esquemática de una lámpara de este tipo. <sup>(170)</sup>

### **1. Comparación entre lámparas de cátodo hueco y lámparas de descarga sin electrodos**

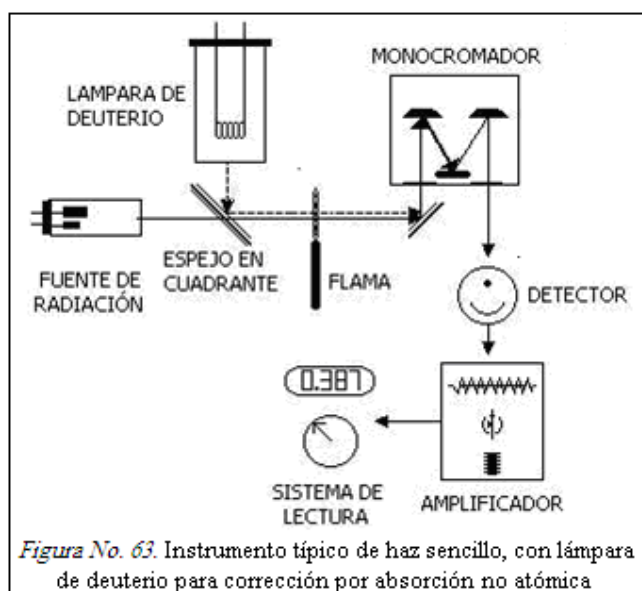
Las lámparas de cátodo hueco fueron las primeras empleadas y en la actualidad son las más ampliamente utilizadas. Se pueden construir lámparas de éste tipo para prácticamente todos los elementos determinables por EAA y la mayoría de ellos están disponibles en lámparas individuales o multielementos, lo cual da cierta elasticidad en su uso. Y las de descarga sin electrodos solo son fabricadas para elementos individuales. <sup>(224)</sup>

Las lámparas de descarga sin electrodos requieren de una fuente de poder para producir la radiofrecuencia. Este equipo adicional y el mayor costo de las lámparas es una de las grandes desventajas de esta fuente de radiación. Como contraparte se tienen las grandes ventajas de una mayor durabilidad, así como una señal más intensa y más estable en este tipo de lámparas. Comercialmente están disponibles solo para algunos elementos como: As, Bi, Cd, Cs, Ge, Hg, K, P, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Tl y Zn.

Aunque también hay disponibles lámparas de cátodo hueco para estos elementos, las de descarga sin electrodos son muy superiores en todos los aspectos espectroscópicos. Obsérvese que los elementos de la lámpara de cátodo hueco disponibles corresponden a elementos de alta volatilidad, lo que es necesario, ya que la radiofrecuencia solo puede evaporar elementos de bajos puntos de ebullición, lo cual también desde luego es una limitante. <sup>(194)</sup>

Es necesario hacer notar que los dos tipos de lámparas son susceptibles de “fundirse” si el voltaje con que se opera la lámpara es mucho mayor al recomendado. También la vida de las lámparas es de amperes-hora, por lo que después de un cierto tiempo esta se desgasta y su intensidad llega a un valor en el cual ya no es posible su uso con resultados confiables. En las lámparas de cátodo hueco se recomienda emplear un valor ligeramente menor a la corriente de operación indicada; a medida que se desgasta la lámpara con el uso y el tiempo, se incrementa esta corriente hasta llegar a la corriente de operación máxima, después de lo cual se debe tener atención en las cualidades de la lámpara para reponerla en caso necesario. <sup>(224)</sup>

## O. INSTRUMENTACIÓN EN ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA



### 1. Instrumentos de haz sencillo

Consisten en una fuente de cátodo hueco, un contador o una fuente de alimentación de impulsos, un atomizador, un espectrofotómetro sencillo de red de difracción y un detector. El haz de luz proveniente de la fuente pasa directamente a través de todos los componentes del instrumento hasta llegar al detector, ver figura 63. <sup>(13)</sup>

Este instrumento es utilizado y está basado en los mismos principios teóricos que un espectrofotómetro

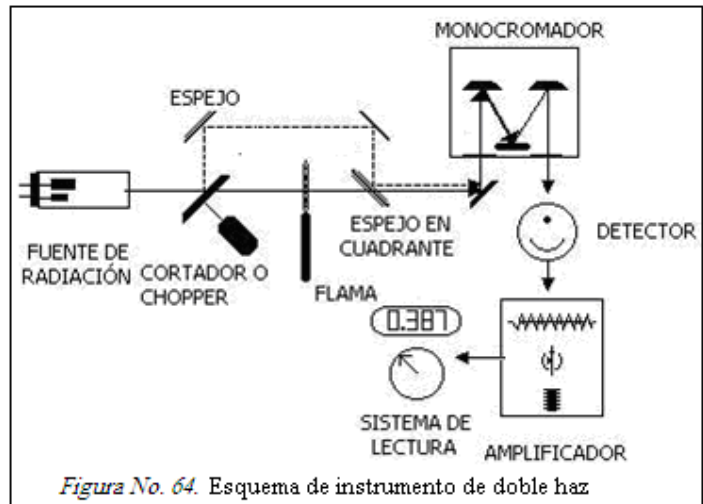
convencional. Primero se aspira el blanco y se ajusta la lectura a 100 por ciento de Transmitancia; posteriormente se aspira la muestra problema y se hace la lectura de absorbancia o transmitancia.

La radiación de la lámpara de deuterio pasa en forma alterna con la radiación de la lámpara de cátodo hueco, para que el detector perciba alternadamente las dos señales. <sup>(194)</sup>

El chopper o cortador, consiste de cuadrantes huecos y cuadrantes con espejos, y es el mecanismo a través del cual es posible que el detector reciba en forma alterna la señal de la lámpara de cátodo hueco y la de la lámpara de deuterio, con respecto al tiempo y compara las dos absorbancias. <sup>(68, 216)</sup>

## 2. Instrumentos de doble haz

Constan de las mismas partes que el sistema de haz sencillo, sólo que el haz que proviene de la fuente de cátodo hueco se divide mediante un contador reflejante y un divisor de haz, una mitad pasa a través de la llama y la otra es enviada por un paso óptico interno. Los dos haces se encuentran nuevamente en el mismo camino óptico mediante un espejo semiplateado o recombinedor antes de entrar al monocromador, ver figura 64. <sup>(13, 224)</sup>

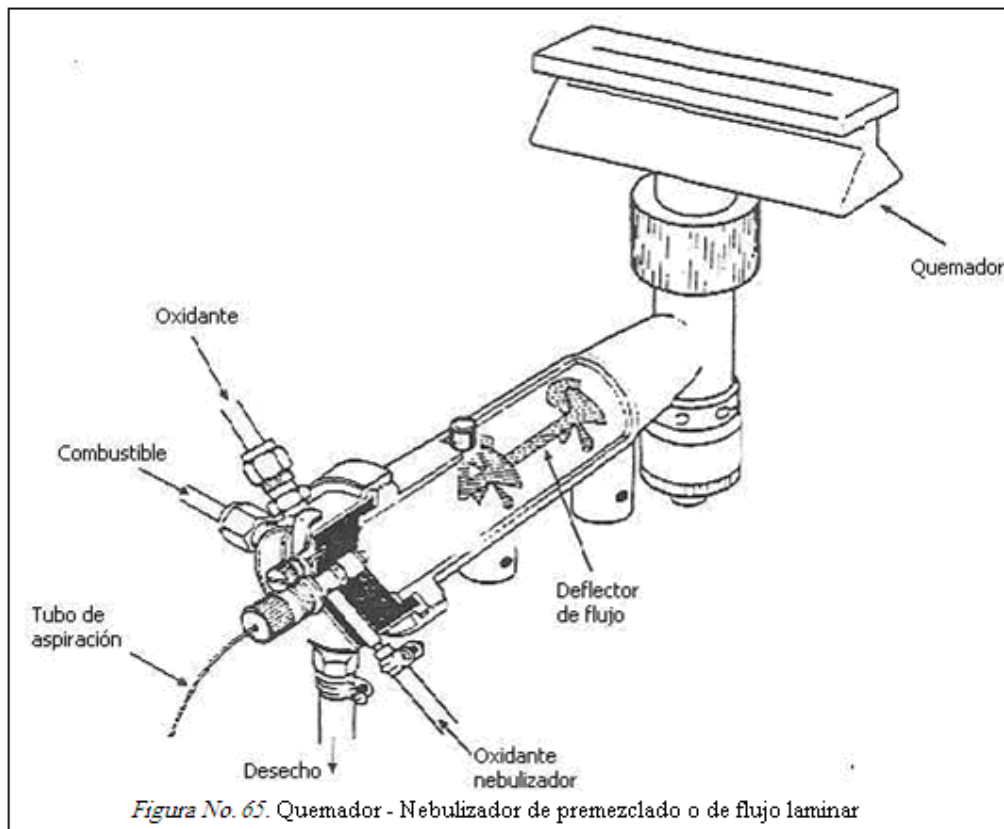


En un instrumento de doble haz, la radiación emitida por la fuente es dividida por un modulador con espejos. Este consiste de una pieza circular con secciones alternadas de espejo y partes huecas; esta pieza está girando, de manera que el haz de la fuente pasa alternadamente por el hueco del modulador y llega a la flama o choca con una sección de espejo del mismo y es reflejado. Estos dos haces son recombinaados en un espejo especial (half-silvered mirror) pasan a través de un monocromador y finalmente la señal es enviada por medio de un fotomultiplicador. Esta señal recibida por el sistema de lectura es la relación entre la señal de referencia y la señal de la muestra misma. Aún y cuando no se encuentre la lámpara de deuterio para corrección por absorción no atómica, el instrumento de doble haz la puede contener como accesorio opcional. La figura 64 es representativa de un instrumento de doble haz. <sup>(68, 170)</sup>

## 3. Nebulizador

Cuando una solución acuosa de sales inorgánicas disueltas es aspirada y dirigida hacia una flama, en esta ocurre una serie de eventos que conducen a la formación de átomos en la misma.

El quemador de premezclado o de flujo laminar mostrado en la figura 26 tiene la siguiente secuencia de pasos en su operación: inicialmente la muestra líquida (en la cual están disueltos los componentes en forma de iones positivos y negativos) debe ser conducida al quemador. Para esto se hace uso del efecto **Venturi**. Este efecto se crea cuando el oxidante (por ejemplo aire) se introduce a través de un tubo diseñado de manera tal que se genera un vacío lo cual produce la succión de la muestra líquida a través del tubo capilar. Este mismo efecto Venturi favorece la formación de pequeñas gotas en forma de rocío, cuando la solución se hace impactar sobre un cuerpo sólido de diseño y geometría adecuada. El combustible necesario, (generalmente acetileno) se introduce directamente a la cámara del nebulizador por medio de un conducto adicional. (68, 112)



Debido a que el oxidante que se introduce a través del nebulizador para el efecto Venturi no es suficiente para una adecuada combustión, el resto requerido se introduce también a la cámara del nebulizador por medio de un conducto adicional. El resultado es que el quemador lleva finalmente una mezcla oxidante (aire) y combustible (acetileno) que transportan pequeñas gotas de rocío de la muestra aspirada. Otras de las líneas conectadas a la cámara del nebulizador es el tubo de drenaje. La finalidad de este es desechar las gotas que por su tamaño grande condensan en el deflector de flujo o esfera de impacto, ver figura 65. (35, 186, 203)

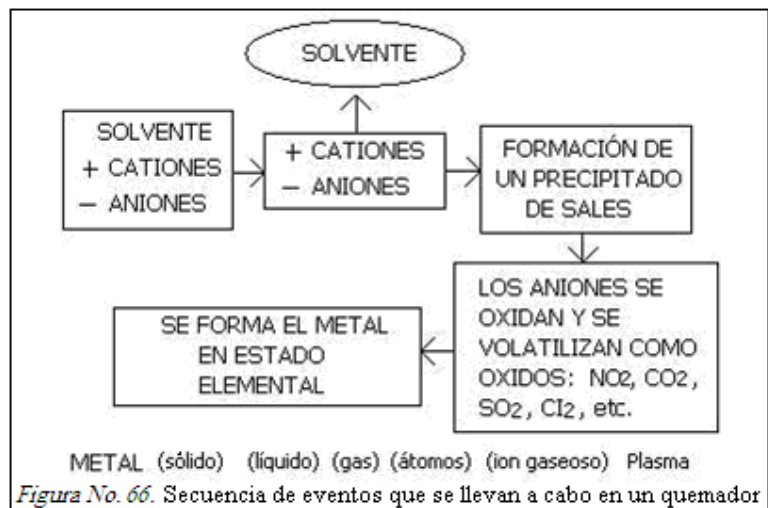
La eficiencia y el grado en que la solución aspirada forma pequeñas gotas de rocío son sumamente importantes ya que la reproductibilidad y la sensibilidad de esta técnica dependen en gran parte de este paso en la operación del nebulizador. Las pequeñas gotas formadas, son arrastradas por el flujo de gases (oxidante y combustible) que también entran a la cámara de mezclado del nebulizador y que sustentan la reacción de combustión en el quemador. Únicamente las partículas que tienen tamaños menores de 10  $\mu\text{m}$ , lo que representa solo una pequeña fracción del volumen de muestra aspirada llega finalmente al quemador, más del 90 por ciento de la solución es desechada a través de un tubo de drenaje en que el nebulizador tiene para este fin. <sup>(68, 189)</sup>

La intención de esto es evitar que partículas demasiado grandes alcancen el quemador. Cuando esto ocurre, debido a que el tiempo de residencia de la gota en la parte más caliente de la flama es de únicamente milésimas de segundo, si la gota es demasiado grande, no se alcanzan a formar átomos a partir de esta, y es muy probable que se originen falsas absorbancias y que la flama sea demasiado ruidosa tanto desde el punto de vista audible como electrónico. <sup>(216)</sup>

#### 4. Quemador

Con las gotas de solución que alcanzan a llegar al quemador ocurren los siguientes eventos, ver figura 66:

1. El solvente es vaporizado y se forman los cristales de las sales metálicas que originalmente se encontraban en solución como iones positivos y negativos. La naturaleza de las sales formadas dependen principalmente de la constante de producto de solubilidad del compuesto que cristaliza.



2. Una vez formadas las sales, estas son descompuestas por efecto de la temperatura. Y el elemento es reducido al estado metálico sólido.

3. Posteriormente el metal pasa del estado líquido al estado gaseoso y finalmente se tiene en un vapor atómico que es capaz de absorber radiación de longitudes de onda bien definidas.

4. Si la temperatura es lo suficientemente alta y/o el elemento metálico es de bajo potencial de ionización, parte de los átomos del elemento pierden uno o más de sus electrones y se ioniza parcialmente. Esto no es conveniente ya que la ionización es una interferencia en EEA. <sup>(68)</sup>

Este proceso que se lleva a cabo en la flama está representado en la figura 66.



## **Tipos de quemadores**

Existen dos tipos de arreglos nebulizador/quemador; de premezclado o flujo laminar y de consumo total. El quemador de premezclado es el que se utiliza más ampliamente en los modernos equipos de EAA. Este tipo de arreglo es el representado en la figura 78 y se le llama de premezclado, debido a que el oxidante y el combustible se combinan en la cámara del nebulizador y llegan como una mezcla al quemador. El flujo de la mezcla gas/aerosol, es el tipo de flujo laminar, por lo que también se le llama quemador de flujo laminar. En este tipo de nebulizador, como ya se ha mencionado con anterioridad, solamente un pequeño volumen de muestra (las gotas de rocío más pequeñas) llega al quemador y el resto se vierte hacia el drenaje. <sup>(203)</sup>

El quemador de consumo total o quemador de inyección directa, es aquel en el cual el total de la muestra aspirada se hace llegar a la flama. Aunque aparentemente este tipo de quemador es superior al de premezclado, por no desperdiciar nada de muestra, se tienen una serie de desventajas con este quemador de consumo total, que lo hacen objetable. <sup>(188, 216)</sup>

Las principales desventajas son: que se produce mucho ruido, hay radiaciones emitidas por efecto de la flama y la señal es muy inestable. La ventaja aparente de tener una señal más intensa al tener una mayor cantidad de muestra en el quemador, es contrarrestada por el hecho de que en el flama no se alcanza la secuencia de pasos necesarios para la atomización, por el tamaño relativamente grande de las gotas que llegan al quemador, y estas partículas no volatilizadas desestabilizan el entorno de flama. La principal desventaja del quemador de premezclado es la posibilidad de un “flashback”, anglicismo que tal vez podría ser traducido como “regreso de flama”. El flashback se origina cuando la combustión de la mezcla oxidante/combustible se presenta en un lugar indeseado (generalmente en la cámara del nebulizador), y se produce una explosión. Para evitar el flashback es necesario procurar mezclar los gases en la porción adecuada y en el orden indicado; es muy importante evitar que la ranura de la cabeza del quemador se tape por la acumulación de sales de las soluciones aspiradas.

## **5. Monocromadores**

Existen diversas combinaciones y distribuciones de los componentes ópticos dentro de un *monocromador* que buscan optimizar la calidad del espectro generado. Las más comunes son las denominadas Litrow y Zcerny-Turner para sistemas convencionales con redes de difracción holográficas. También se están comenzando a utilizar monocromadores con redes Echelle. <sup>(13, 194)</sup>

## **6. Detector**

Es el dispositivo encargado de captar la señal óptica proveniente del monocromador y transformarlo en una señal electrónica capaz de ser convertida en un valor legible. El más común es el fotomultiplicador, tubo de vacío provisto de placas fotosensibles que recibe los fotones, los convierte en impulsos electrónicos y multiplica hasta obtener la suficiente intensidad eléctrica. Recientemente se están utilizando también los detectores de estado sólido CCD, de alta sensibilidad asociados a los monocromadores Echelle. <sup>(13)</sup>

## **P. INTERFERENCIAS**

Las **interferencias** se producen cuando la absorción o emisión de una especie interferente se solapa o aparece muy próxima a la absorción o emisión del analito, de modo que su resolución por el monocromador resulte imposible. Las interferencias químicas se producen como consecuencia de diversos procesos químicos que ocurren durante la atomización y que alteran las características de absorción del analito. Dado que las líneas de emisión de las fuentes de cátodo hueco son muy estrechas es rara la interferencia debida a la superposición de las líneas, para que exista esta interferencia la separación entre las dos líneas tiene que ser menor a  $0,1 \text{ \AA}$ . <sup>(13, 68)</sup>

El tipo más común de interferencia es el producido por aniones que forman compuestos de baja volatilidad con el analito y reducen así su velocidad de atomización lo que origina resultados menores a los esperados. <sup>(13, 241)</sup>

### **1. Interferencias espectrales**

Las interferencias espectrales son originadas, por señales alteradas de la longitud de onda de radiación electromagnética seleccionada. Esta alteración tiene diferentes orígenes y son los siguientes.

**a) Traslapamiento de líneas atómicas.** En EAA se hace incidir radiación de longitud de onda que corresponde exactamente a la longitud de onda requerida para efectuar una transición específica en los átomos de la especie absorbente. Aunque en teoría existe la posibilidad de que otra especie atómica que no es la que se está analizando absorba la radiación incidente, esta posibilidad es sumamente difícil de que se llegue a presentar debido a que las líneas de absorción de los átomos son sumamente agudas, además de que se tiene bien documentada toda la información de las líneas espectrales de los diferentes elementos, por lo cual casi siempre se sabe de antemano cuando pudiese llegar a ocurrir esta eventualidad. <sup>(89)</sup>

**b) Interferencia por dispersión por partículas.** Cuando la solución aspirada hacia el quemador tiene un gran número de sólidos disueltos, es probable que se tenga interferencia por dispersión por partículas. Este tipo de interferencia se debe a que si el número de partículas sólidas que llegan al quemador es demasiado grande, es posible que no ocurra en forma completa todos los pasos que producen la descomposición de las partículas que se encuentran en solución. <sup>(186)</sup>

**c) Interferencia por traslapamiento de bandas moleculares.** Por matriz de la muestra se entiende todo lo que acompaña al analito; el entorno en que se encuentra éste. Por ejemplo: en una muestra de agua, la matriz es el agua y todos los demás sólidos disueltos y en suspensión que se encuentran en la misma. El analito, es el elemento que se va a cuantificar. Se dice que la matriz es muy compleja ya que tiene gran cantidad de componentes químicos y de sólidos disueltos y/o en suspensión. La interferencia por bandas moleculares ocurre cuando la matriz tiene en cantidades grandes, compuestos moleculares sumamente complejos; por ejemplo: una muestra de orina o de sangre. Al quemarse la muestra en la flama, los componentes orgánicos que se encuentran en la matriz de la muestra producen compuestos y radicales que son potenciales absorbedores de radiación electromagnética. Si las bandas de absorción de estos compuestos caen dentro del rango de la línea de absorción del elemento a determinar, se tendrá una interferencia de tipo espectral, ya que se registrará una falsa absorbancia. <sup>(89, 187)</sup>

## **2. Interferencias no espectrales**

Las interferencias no espectrales son aquellas que causan errores y que pueden dar origen a lecturas mayores o menores a los valores normales. Las interferencias de este tipo son las que se detallan a continuación:

**a) Interferencia por ionización.** Como ya se ha mencionado con anterioridad, en la flama ocurren una serie de eventos que conducen a la formación de átomos a partir de compuestos en solución, sin embargo, cuando la temperatura de la flama es muy alta y/o el elemento pierde fácilmente uno o más de sus electrones más exteriores ocurre la ionización. La ionización es indeseable debido al error que causa en las lecturas del analito. Considérese el caso del sodio atómico y del sodio ionizado; en este último caso el sodio ha perdido su electrón más externo y se encuentra cargado positivamente. Espectroscópicamente las dos formas de sodio son completamente diferentes por lo que al hacer incidir radiación de longitud de onda específica esta será absorbida por sodio atómico más no por el sodio ionizado, ya que los niveles energéticos de este son diferentes. Obviamente esto conlleva a una subestimación en la lectura del analito. La ionización se presenta en los alcalinos, alcalinotérreos, lantánidos y algunos otros elementos de bajos potenciales de ionización. <sup>(194)</sup>

**b) Interferencia por propiedades físicas de las soluciones.** Para que dos soluciones de la misma concentración den iguales lecturas de absorbancia deben tener la misma velocidad de aspiración hacia la flama y la proporción de líquido aspirado que finalmente llega al quemador debe ser constante. Considérese por ejemplo que se va a determinar contenido de calcio en una miel. Lógicamente la muestra sin diluir no puede ser aspirada directamente, ya que no puede ser succionada a través del capilar del nebulizador. Si esta es diluye se puede lograr que la muestra sea aspirada, pero al emplearse estándares de calcio preparados con alguna sal de calcio y agua destilada, la proporción de solución aspirada que llega al quemador es diferente en muestras y estándares. Para corregir por este efecto se emplea la técnica de adición de estándar con la finalidad de homogenizar las propiedades físicas de estándares y muestras. <sup>(241)</sup>

**c) Interferencias por volatilización de soluto.** El solvente que acompaña al analito y demás sales, es evaporado en la cámara de nebulización o inmediatamente después de que ha alcanzado la flama, por lo que ocurre en la parte más baja del quemador la formación de partículas sólidas que posteriormente se descompone hasta la formación de átomos y entidades más simples. Posteriormente a la solvatación y formación de partículas sólidas, ocurre la descomposición de las sales y la formación de átomos. Esto no siempre ocurre así, cuando la sales formadas son de carácter **refractario**, esto es resisten la descomposición a átomos y entidades más simples si la temperatura no es lo suficientemente alta. La formación de entidades químicas de resistencia ala volatilización en flamas comunes originan interferencias, ya que no permiten que el analito sea atomizado eficientemente. <sup>(186)</sup>

## **Q. EAA SIN FLAMA: ATOMIZADORES ELECTROTÉRMICOS <sup>(179)</sup>**

Recientemente ha surgido otra técnica en la que no se emplea llama, esta se ha sustituido por un sistema de generación de átomos en estado gaseoso, la importancia de esta técnica radica en que se pueden analizar muestras más pequeñas, los quemadores típicos aspiran varios mililitros de solución por minuto pero la mayor parte es drenada, los sistemas de EAA sin llama funcionan con pocos microlitros de solución problema, generalmente 2 a 200 $\mu$ l, ofrece también una sensibilidad absoluta entre 10 y 100 veces mayor que la de llama sin embargo la EAA es susceptible a interferencias, particularmente de haluros de tierras alcalinas y requieren por lo tanto sistemas más complejos y costosos. El dispositivo más común en esta técnica es el horno de grafito. <sup>(68, 83, 112)</sup>

En este horno hay un sistema para proteger el tubo de grafito del oxígeno atmosférico y un mecanismo de recirculación de agua que permite refrigerar el tubo rápidamente, esto se hace para que las muestras subsecuentes puedan introducirse sin necesidad de esperar mucho tiempo a que el horno se enfríe. <sup>(188, 203)</sup>

Actualmente el típico quemador en EAA se sustituye por el horno. Las muestras se introducen por microjeringas o en una pequeña microcubeta. La muestra se coloca en la pared del tubo o en una pequeña plataforma que está suspendida sobre el fondo del tubo, se conecta a una corriente y dependiendo de la naturaleza de la muestra, el horno se calienta por etapas. Primero se elimina el disolvente y en la segunda etapa son carbonizados los materiales orgánicos y el horno es entonces calentado a temperaturas mucho más altas. <sup>(68, 78, 198)</sup>

A temperaturas elevadas, las paredes de grafito del horno interactúan con la muestra. Esta interacción desencadena la reducción de los componentes metálicos y la generación del metal libre. A la temperatura de trabajo del horno, los metales pasan a estado gaseoso y absorben parte de P0 (la potencia de la fuente de luz antes de pasar a través de la muestra). El argón que fluye a través del tubo mantiene el vacío y transporta el vapor del metal fuera del tubo, pero mientras esto tiene lugar, la absorbancia, en relación con el tiempo, está siendo registrada por el instrumento. El área bajo la curva es directamente proporcional a la cantidad de elemento metálico que ha provocado el pico de absorción. Una vez que la nube de vapor metálico se ha eliminado del horno, este puede ser enfriado para introducir una nueva muestra. <sup>(170)</sup>

## **R. ANÁLISIS CUANTITATIVO**

El análisis cuantitativo en espectroscopia de absorción atómica es semejante al realizado en espectroscopia UV y visible. Para esto se prepara una serie de estándares y se hace una curva de calibración con base a esta gráfica se determina la concentración de las soluciones problema.

### **1. Técnica de adición de estándar.**

Como se mencionó con anterioridad, las propiedades físicas de la solución que se aspira al quemador deberán ser similares entre muestras problema y soluciones estándar, ya que de lo contrario la eficiencia en atomización de la solución será diferente y esto conducirá a resultados erróneos. Para corregir por este posible efecto se utiliza la técnica de adición de estándar.

Esta técnica consiste en agregar volúmenes iguales de solución problema a muestras estándar de conocida pero diferente concentración del elemento a determinar. Otra técnica diferente consiste en agregar a volúmenes iguales de muestra, cantidades variables de estándar de una misma concentración. Existe aún más variaciones, pero todas ellas están encaminadas a homogenizar las propiedades físicas de las soluciones que se aspiran al quemador. <sup>(186)</sup>

## **2. Factores que determinan un buen análisis**

Para la cuantificación de Metales disparados por un arma de fuego existe contaminación orgánica e inorgánica.

La contaminación de las muestras en este caso es crítica, ya que se determinan elementos en cantidades mínimas y generalmente se obtienen a partir de matrices complejas. Cualquier análisis de Metales puede tener contaminaciones. Por lo que el material debe de ser lavado con ácido nítrico suprapuro 24 horas antes de realizar la prueba; se deben eliminar todas las interferencias, tomar en cuenta cómo llegan las muestras y el trato que se le da a la muestra. <sup>(186)</sup>

También existen otros factores externos al análisis que pueden generar falsos negativos, por ejemplo, se debe considerar que existen cartuchos extranjeros que ya no contienen Plomo, Bario ni Antimonio. <sup>(186)</sup>

La limpieza de las manos del analista y del posible criminal implica interferencias, si se está analizando las manos de un plomero, o una persona que maneja pólvora en su trabajo es seguro encontrar contaminación debida a otros factores diferentes al de interés, por esta razón el análisis no debe respaldarse solamente en la presencia de Plomo en las manos, también debe de tomarse en cuenta las cantidades de Antimonio y Bario en las manos u otros compuestos orgánicos. <sup>(186)</sup>

El incremento en la señal de los metales puede darse hasta por contaminación de la manipulación de la muestra, en las manos se puede tener metales en concentración de ppb, mismos que son detectados por el Espectro de AA.

Metales como el Vanadio y el Bromo dan interferencias que también generan valores positivos, el papel parafilm también contamina la muestra. <sup>(203)</sup>

## S. CONCENTRACIÓN CARACTERÍSTICA Y LÍMITE DE DETECCIÓN

### 1. Concentración característica

A la **concentración característica**, también se le conoce como **sensibilidad**, se define como la concentración del analito en solución que cuando se atomiza en el instrumento da lugar a una absorbancia de 0.0044, es decir, una absorción del 1 por ciento. Para un analito en particular este valor depende de la línea de resonancia utilizada, paso óptico y eficiencia del atomizador. La concentración característica es una unidad útil, ya que permite el cálculo de las concentraciones de las soluciones patrón. Estas son normalmente de 20 a 200 veces la concentración característica. La concentración característica es una medida de la sensibilidad del método de absorción atómica para la determinación de un metal en particular, utilizando una línea de resonancia en concreto. Cuanto más alta es la pendiente de la curva de calibrado, A/C, más sensible es la determinación, y más baja es la concentración característica. <sup>(198, 219)</sup>

### Fórmulas para verificar la sensibilidad del equipo

$$Mo = \frac{30Ps}{0.0044}$$

$$Mo = \frac{Conc.STD \times Vol.1M \times 0.0044}{Abs}$$

$$Abs = \frac{50 ppm \times 20 sensibilidad \times 0.0044}{30 masa}$$

$$Abs = \frac{0.146}{-0.029}$$

Valor alto de Absorbancia: 0.175    Valor bajo de Absorbancia: 0.117

Si se tuviera una absorbancia mayor de 0.175 para el estándar, indicaría una contaminación por parte del analista. Si la absorbancia del estándar es de valores por debajo del 0.117 indica que el equipo está trabajando de manera inadecuada, es decir, no tiene sensibilidad. <sup>(70)</sup>

### 2. Límite de detección

La segunda cantidad utilizada es el **límite de detección**. Como la concentración característica, varía de elemento a elemento. El límite de detección se define de esta forma: es la concentración más baja del elemento que puede detectarse con un nivel de probabilidad del 95 por ciento. Se determina estadísticamente. <sup>(68, 83)</sup>

El cuadro 20 muestra información comparativa entre los métodos de llama y grafito y sus límites de detección. <sup>(68)</sup>

*Cuadro No. 20. Límites de detección para ciertos elementos por EAA. <sup>(68)</sup>*

Elemento	Longitud de onda (nm)	Flama (g/mL)	Límite de Detección	
			Horno (ng/mL)	Horno Absoluto (pg)
Ag	328.1	0.05	0.01	0.2
Al	309.3	0.50	0.10	2
As	193.7	1.00	0.50	10
Au	242.8	0.20	0.50	10
B	249.8	5.00	10.0	200
Ba	553.6	0.05	0.25	5
Be	234.9	0.02	0.04	0.8
Bi	223.1	0.50	0.10	2
Ca	422.7	0.01	0.20	4
Cd	228.8	0.01	0.005	0.08
Co	240.7	0.03	0.30	6
Cr	357.9	0.03	0.01	0.2
Cs	852.1	0.06	0.05	1
Cu	324.7	0.01	0.04	0.8
Eu	459.4	0.10	0.10	2
Fe	248.3	0.02	0.20	4
Ga	287.4	0.10	1.0	20
Ge	265.2	1.00	3.0	60
Hg	253.6	2.00	5.0	100
K	766.5	0.02	0.02	0.4
Li	670.8	0.01	0.20	4.0
Mg	285.2	0.002	0.001	0.02
Mn	279.5	0.02	0.01	0.2
Mo	313.3	0.06	1.0	20
Na	589.0	0.002	0.005	0.1
Ni	232.0	0.05	0.5	10
Pb	217.0	0.10	0.1	2
Pd	244.8	0.20	1.0	20
Pt	266.0	0.50	2.0	40
Rb	780.0	0.10	0.6	12
Sb	217.6	0.20	0.5	10
Se	196	1.00	0.5	10
Si	251.6	0.10	1.0	20
Sn	235.5	0.10	3.0	30
Sr	460.7	0.05	0.4	8
Ti	276.8	0.10	1.5	30
V	318.4	0.15	1.5	30
Zn	213.9	0.01	0.02	0.04

\* En base a un volumen de 20 µL.



## **T. FACTORES QUE AFECTAN LOS RESULTADOS DE LA PRUEBA**

### **1. Persistencia de los residuos**

Cuando una persona es sospechosa de percutir un arma de fuego es de suma importancia realizar la búsqueda de RDAF en las manos del sujeto después del disparo.

Es bien sabido que la cantidad de RDAF sobre las manos se acompaña de un decrecimiento normal, no restringido y rápido conforme pasa el tiempo y se retoman las actividades cotidianas, de esta manera, los residuos en el dorso de ambas manos se redistribuyen a otras áreas, incluidas las palmas.

Se demostró que es muy difícil detectar RDAF cuando las muestras son tomadas después de 2 horas de haberse suscitado el disparo. Es por esta razón que, algunos laboratorios, no aceptan muestras de sujetos vivos que se hayan recabado 6 horas o más después de realizado el disparo. <sup>(112)</sup>

De igual forma se ha reportado que la actividad normal de una persona lleva a una pérdida significativa de estos residuos al cabo de dos horas. Otras actividades como lavarse las manos con agua y jabón por 3 s y secarlas después con toallas de papel <sup>(4)</sup>, meter las manos en los bolsillos del pantalón tres veces o restregarse las manos en la ropa desaparecen casi por completo. También se ha visto que existe una transferencia de RDAF, de la mano que realizó el disparo a la que no, cuando el sospechoso fue esposado con las manos detrás de su espalda y transportado en automóvil. <sup>(219)</sup>

En ropa, cara y manos de occisos, estos residuos persisten por más tiempo, todo lo anterior indica que la pérdida de estos residuos es debida a la actividad física y no a la degradación química: lo anterior determina la importancia del muestreo, el cual debe hacerse lo más rápido posible. Por ejemplo, en las manos de un suicida, después de 48 horas a la muerte fue posible encontrar RDAF. En este caso, es de vital importancia saber que la toma de muestras es satisfactoria solo si las manos del occiso no han sido manipuladas ni se les ha tomado impresiones para necrodactilia, bajo otras circunstancias es muy probable que los resultados se vean alterados. <sup>(186)</sup>

## **2. Disolventes**

En todas las pruebas en las que se buscan RDAF, es necesario hacer un muestreo en la mano del indiciado, en el caso de la prueba de rodizonato de sodio se recomienda utilizar HCl al 2 por ciento o bien, si la muestra será cuantificada después por EAA se tomara con HNO<sub>3</sub> al 2 por ciento máximo al 5 por ciento, ya que causa irritación de la piel. Al respecto, Reis y col. refieren lo siguiente: la recuperación de analitos por disolventes es considerada efectiva si se toma en cuenta que, después de un disparo, los elementos no sólo están en forma de metales, sino también en forma ionizada. La presencia de estos analitos ionizados facilita la extracción química de los elementos presentes en la superficie de las manos usando diferentes disolventes, tales como ácidos diluidos para residuos inorgánicos. <sup>(186)</sup> Cuando se buscan los residuos orgánicos se utilizan disolventes tales como: acetona, éter, etanol, isopropanol o incluso agua.

Reis propone la toma de muestra con una solución de EDTA al 2 por ciento a un pH de 4.5 a 5.0, el cual, es consistente con la habilidad del EDTA de formar quelatos con todos los iones di y tri valentes, en cualquier dilución a pH de 3.5 a 7.5.

## **3. Contaminación externa**

Naranjo y col. refieren que existen partículas denominadas críticas, provenientes del medio ambiente, al igual que partículas cuyo origen está en procesos industriales, presentes en las manos de personas con oficios u ocupaciones tales como soldadores de metalmecánica, mecánicos automotrices, pintores, plomeros, reparadores de equipos electrónicos, latoneros, gasolineros, torneros, electricistas y ensambladores de baterías, cuya morfología y contenido químico es similar a los RDAF. Se considera que, la causa de esta coincidencia en partículas, parte de que en dichas ocupaciones se involucran metales o compuestos con Plomo, Bario y Antimonio. Por esta razón, existe un dilema entre si muestras con este origen se consideran positivas o falsas positivas. <sup>(171)</sup>

## **4. Otros factores**

El medio ambiente, la ocupación, el tamaño y forma de las manos y en especial el estado de conservación de las armas de fuego son variables que afectan la toma de muestra y por ende los resultados, sin embargo, existen otros factores adicionales tales como: el pH natural de la piel, que varía de 4.0 a 7.0, debido al bajo peso molecular de los ácidos grasos y los ácidos alifáticos volátiles originados de las glándulas sudoríparas y sebáceas en conjunto con lípidos de la degradación del citoplasma celular. Estas características asociadas a factores como la dieta, sexo y edad pueden modificar los resultados finales.

### **5. Análisis de muestras complejas**

La sangre es un medio de análisis complejo, por lo tanto conlleva muchas interferencias. Se debe conocer la concentración normal de Plomo en la sangre antes de realizar un análisis. Cuando se realiza una toma de muestra por punción, se debe tener en cuenta que la aguja metálica del tubo Vacutainer altera los resultados.

La lámpara de Bario, por ejemplo, necesitará de una solución estándar que contenga Bario. Los electrones contenidos en esta solución absorben la energía y llegan a un nivel de energía superior. Esta energía es cuantificada en la muestra, así que mientras más compleja sea la muestra, más ruido habrá.

## VIII. TÉCNICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE PLOMO POR EAA

### ETAPA I. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Con el fin de juzgar si una determinada persona ha disparado recientemente un arma de fuego, es necesario demostrar que la cantidad de Plomo que se encuentra por encima de lo esperado en las manos que no han disparado o manipulado un arma de fuego. Para encontrar este nivel de fondo de varias muestras de hisopos de manos de las personas que no han tocado un arma de fuego recientemente, debe ser recolectada y analizada. El lavado con agua y jabón elimina de manera efectiva los elementos traza de las manos, por lo que las personas que están siendo sometidas a prueba no deberían haberse lavado en la última o últimas horas.

El vidrio del material para análisis puede causar falsos positivos por el Plomo que contiene, por lo tanto, es mejor usar material de plástico para el análisis.

Aún el agua desionizada puede alterar los resultados. También el Plomo en agua potable puede alterar los resultados, por lo tanto no se debe utilizar agua de la llave en estos análisis.

El grado de pureza del reactivo ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) altera los resultados. El ácido nítrico suprapuro es el reactivo más adecuado para el análisis por horno de grafito.

Se utiliza en el análisis agua desionizada, ácido nítrico 1M, soluciones estándar en ácido nítrico 1N de: Plomo: 1000 ppm; Bario: 0.5  $\mu\text{g/mL}$  y Antimonio: 1.0  $\mu\text{g/mL}$  o Solución de Plomo 1000 ppm (como nitrato de Plomo) en ácido nítrico al 1 por ciento (v/v). Ácido nítrico concentrado, bifosfato de amonio (ultrapuro; modificador de matriz) <sup>(55, 112, 147, 198)</sup> y solución de Plomo a 500 ppb (como nitrato de Plomo) en ácido nítrico al 1 por ciento (v/v)

Para preparar el **Ácido nítrico al 1 por ciento (v / v)** se diluye 2.5 mL de ácido nítrico concentrado y se lleva a 250 mL con agua. Para el **Ácido nítrico al 0.2 por ciento (v / v)** se diluye 20 mL de ácido nítrico al 1 por ciento y se lleva a 100 mL con agua. La **Solución de Plomo 1000 ppm** se disuelve 0.1598 g de nitrato de Plomo en ácido nítrico al 1 por ciento. Diluir a exactamente 100mL con ácido nítrico al 1 por ciento. La concentración de esta solución es de 1000 ppm. Para la **Solución de Plomo 1000 ppb**. Diluir 10  $\mu$ L de solución stock de Plomo llevar a 10 mL con ácido nítrico al 0.2 por ciento. La concentración de esta solución es de 1000 ppb.

### **1. Estándares de Plomo**

Los estándares de Plomo deben oscilar en concentraciones de 10 ppb a 250 ppb (límite superior del rango lineal para el Plomo). A estas concentraciones, la contaminación de los reactivos, cristalería, puntas de pipeta, contenedores de almacenaje, etc. puede ser significativo. Limpiar con ácido nítrico diluido y enjuagar con agua pura todo lo que pueda entrar en contacto con estas soluciones. Almacenar las soluciones en botellas de polietileno pequeñas.

Para preparar una solución estándar de 5 mL, se disuelven 0.05 g de dihidrógeno fosfato de amonio ultrapuro (modificador de matriz) en una pequeña cantidad de ácido nítrico al 0.2 por ciento. Cuantitativamente transferir la solución a un matraz aforado de 5 mL y, a continuación pipetear una cantidad apropiada de solución stock intermedia de Plomo en el matraz. Diluir hasta la marca con ácido nítrico al 0.2 por ciento. No olvidar preparar un blanco que contenga modificador de matriz y diluyente solamente.

### **2. Modificador de matriz**

Se conoce como **modificador de matriz** al reactivo químico que se adiciona a las muestras y a los estándares para que se incremente la volatilidad de la matriz; estabiliza el analito de interés, transformándolo en un compuesto definido de propiedades conocidas; reduce interferencias espectrales y químicas; permite establecer condiciones adecuadas de pretratamiento térmico y el uso de temperaturas más altas en este paso, con lo cual se obtiene mejor separación de los materiales asociados, máxima eliminación de interferencias y evita la aparición de picos múltiples del analito de interés durante la atomización. <sup>(210)</sup>

La alineación de SIMAA se lleva a cabo en las lámparas, el inyector, y las ventanas, el Método de Prueba de Desempeño y el Método para la determinación de los tres elementos (Plomo, Antimonio y Bario).

Existen nueve sustancias modificadoras de Plomo en la sangre, se utilizan por ejemplo para estudios de los Pesticidas y los compuestos de Fósforo. En el cuadro 21 se muestran los modificadores de matriz utilizados en el análisis por absorción atómica.

*Cuadro No. 21. Tipos de modificadores de matriz*

<b>Modificador</b>	<b>Para identificar</b>
- Fosfato de Amonio	Plomo
- Nitrato de Magnesio	Plomo, Aluminio, Arsénico, Berilio
- Nitrato de Paladio	Arsénico

## **ETAPA II. RECOLECCIÓN DEL INDICIO**

### **1. Técnica A**

Colocar un mililitro de ácido nítrico 0.8 molar (una dilución 1/20 de ácido nítrico concentrado) en una torunda o tela de algodón (hisopo). Limpiar el entorno del pulgar, la palma y el dorso de la mano con el hisopo. El proceso puede tardar unos 30 segundos. El sujeto debe enjuagarse las manos con agua inmediatamente después de que la toma de muestras se ha completado. Colocar la torunda o hisopo en un tubo de centrifuga de plástico que contiene 25 mL de ácido nítrico al 1 por ciento para extraer cualquier traza de Plomo en la solución. Esperar 15 minutos, después se centrifuga el tubo y separar el sobrenadante. Guardar la solución en una botella marcada de plástico. Repetir el procedimiento para la otra mano.

Para preparar la toma de muestra con hisopo de las manos para el análisis, mezclar 0.05 g de dihidrógenofosfato amónico ultrapuro y 1.0 mL de muestra de hisopado de mano en un matraz aforado de 5 mL y aforar con ácido nítrico 0.2 por ciento. Para las muestras que contienen más Plomo, añadir un volumen más pequeño de solución de lavado de manos (tal vez 0.25 mL) para mantener la concentración de Plomo dentro del rango lineal. Ajustar los volúmenes de muestra, según sea necesario.

Se limpia la zona de maculación de la mano derecha e izquierda (región palmar y región dorsal) con el hisopo humedecido previamente con ácido nítrico 1M, se coloca cada uno de los hisopos en los tubos de ensaye que han sido marcados previamente. Se extraen los elementos metálicos contenidos en los hisopos adicionando 2 mL de ácido nítrico 1M, agitando durante 15 o 20 minutos y se filtra.

El hisopo se desecha y el líquido sobrenadante se utiliza para el estudio. Se toma una alícuota de 10 microlitros e inyectarlos sobre la banda de tantalio. Se programa el equipo según cada modelo y se inyectan 10 microlitros de las soluciones estándar de Plomo, Bario y Antimonio. Se toman las lecturas, para Plomo a 283.3 nm, para Bario a 553.6 nm y para Antimonio a 217.9 nm y se tratan los blancos y muestras exactamente igual que como se indicó anteriormente.

## 2. Técnica B

Si alguien ha disparado una pistola en un campo de tiro. Inmediatamente se toma la muestra con hisopo o tela de algodón de cada mano, con un hisopo de algodón humedecido con ácido nítrico 0.8 M. Se limpia con el hisopo la zona del dedo pulgar, la palma y dorso de la mano. Se coloca cada hisopo en una bolsa de plástico por separado y se sella. Se repite este proceso para alguien que sólo manejó el arma después de que fue disparada. <sup>(56, 113, 148, 199)</sup>

A la par, se preparan controles positivos de hisopos obtenidos mediante la adición de solución de nitrato de Plomo en hisopos de algodón humedecidos con ácido nítrico 0.8M. El estándar de Plomo añadido contiene una concentración conocida de 50 a 100 µg de Plomo (parecida a quienes disparan un arma de fuego) o 25 a 50 µg de Plomo (similar a las encontradas en personas quienes sólo manejan un arma de fuego). <sup>(56, 113, 148, 199)</sup>

La toma de muestra para estos estudios se realiza de la misma forma que la prueba de rodizonato de sodio: con una tela de algodón, impregnada con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) al 2 por ciento en envase de plástico. Para cada toma de muestra se debe de contar con un blanco reactivo. De ningún modo, el valor del blanco debe de sobrepasar la concentración del estándar, en caso contrario, puede haberse contaminado con algodón, gasa o un tubo.

La muestra se deposita en un tubo de plástico donde se hace la digestión. Se debe preparar HNO<sub>3</sub> al 3 por ciento en un matraz volumétrico de plástico de ser posible, para el uso en los tubos con la muestra, a los cuales se les adiciona 3 mL de esta solución. Adicionalmente, se prepara una solución de HNO<sub>3</sub> al 10 por ciento para el lavado del material. Los estándares pueden prepararse en matraces volumétricos de 10 mL.

El cloruro de sodio es un problema para el análisis de Plomo, debido a su alta afinidad, el ion cloruro se une al Plomo y forma una sal que se atomiza a 1000 ° C. Esto hace que contaminantes como el sudor, la sangre, e incluso el agua al descomponerse generen ruido. Es otra razón por la cual se adiciona ácido nítrico, ya que al reaccionar con el cloruro de sodio, forma ácido clorhídrico altamente volátil y nitrato de sodio, que se pierde en la muestra a 500 ° C.

En resumen, la digestión con el ácido nítrico suprapuro en baño maría y el calcinado que se realiza en el horno de grafito eliminan las posibles interferencias y alteraciones en las lecturas del equipo (ruido).

### **ETAPA III. ANÁLISIS DE LA MUESTRA**

#### **1. Optimización del horno de grafito**<sup>(135)</sup>

Después de colocar la lámpara de cátodo hueco se verifica que esté conectado el equipo, se enciende el instrumento, y se coloca la corriente recomendada para la lámpara y se dejar estabilizar de 5 a 10 min. Se coloca el tubo de grafito en el sistema de atomización, cuidando de no tocarlo con los dedos. Se preparan los estándares y muestras. Se abre el paso del gas argón a una presión aproximada de 60 psi, se conecta el CPU y se enciende el espectro SIMAA (Sistema Simultáneo de Absorción Atómica). Se selecciona la longitud de onda específica y el slit recomendado para el elemento (Plomo). Se optimiza la posición del sistema de atomización conjuntamente con la posición de la lámpara y si el equipo cuenta con automuestreador, se alinea el capilar con respecto al orificio de inyección del tubo. Se construye un programa de atomización adecuado al elemento.

Una vez optimizado el instrumento y construido el programa, se limpiar el tubo de grafito 2 o 3 veces. Si el equipo cuenta con automuestreador, se programa, en el caso contrario se pueden iniciar las inyecciones. Se modifica el programa si es que la señal no es adecuada, hasta obtener un pico adecuado. Se debe checar que la forma de inyección sea adecuada, y modificar la altura del capilar si es necesario. También debe asegurarse que el gas empleado se encuentre fluyendo y el agua de enfriamiento no rebase los 40 grados centígrados.<sup>(135)</sup>



El equipo realiza pruebas de autoverificación, inyecta, verifica automuestreo, lava con agua y ácido nítrico al 2 por ciento, hace una autopruueba cada vez que enciende. La prueba óptica dura de 2 a 3 minutos. <sup>(171)</sup>

Se puede utilizar el software específico: AAwinlab PE SIMAA 6000. Versión 2.50. Dando doble click al ícono se debe oír el ruido de comunicación con el espectro. <sup>(171)</sup> Se debe generar un método de Análisis, para programar las temperaturas, se involucra el elemento de interés, en este caso se verifica con Plomo. Para generar el método se busca en menú File, Opción New. Existen otras opciones en este menú: Open para abrir un archivo o método, Save y Save as... para guardar los archivos, Print para imprimir resultados, en el menú Utilities para generar un tipo de reporte. <sup>(135, 219)</sup>

Como la mayoría de las técnicas analíticas la EAA es relativa y requiere una calibración muy cuidadosa, esto se realiza mediante la aspiración de un blanco y ajustando los controles para leer una absorbancia igual a cero, después se calibra aspirando soluciones estándar. Los datos resultantes se analizan determinando sus absorbancias y empleando la curva de calibración, se obtienen las concentraciones. En los instrumentos que llevan incorporados microordenadores, los datos para la calibración se procesan a través de los dispositivos electrónicos. Cuando se utilizan instrumentos de haz sencillo se deben realizar continuamente ajustes de calibración debido a errores del instrumento. La ventaja de este tipo de equipos es su bajo costo. En el caso de los de doble haz la calibración se realiza de la misma manera que en el de haz sencillo pero los de doble haz tienden a ser más estables, requieren con menos frecuencia ajustes de calibración y son más sensibles. Todos los aparatos de EAA son susceptibles a errores provocados por la radiación dispersa por partículas en llama, este problema se trata con un sistema de corrección de fondo. <sup>(13)</sup> Se debe verificar el gas Argón, el cual no debe de tener una presión mayor a 60 psi (atmósfera inerte), debido a que presiones mayores pueden acarrear impurezas. Se enciende el equipo y la computadora, se inicia el programa, se realiza un lavado con 2mL de ácido nítrico al 0.2 por ciento.

El tubo de grafito decrece la sensibilidad a los 300-400 análisis. Se debe de dar mantenimiento a las bombas para que mantenga una inyección adecuada. El equipo lee al mismo tiempo los tres elementos. Se señalan dentro de la tabla periódica de los elementos el Bario, Plomo y Antimonio, automáticamente se programa la longitud de onda específica para cada elemento y su respectivo tiempo de lectura.

Se identifica el método en el equipo y se lee por áreas o por alturas de las gráficas. En el equipo pueden utilizarse 1, 2 ó 4 lámparas. Es necesario que en la señal haya corrección de fondo del horno de grafito. Es recomendable realizar 3 réplicas de lecturas de muestras y una lectura para hacer las pruebas.

La inyección programada es de 20 µL (por defecto), el equipo puede inyectar hasta 50 µL, lo cual daría mayor lectura pero se tendría que cambiar el programado de tiempos y temperaturas. El inyector toma 5 µL de Modificador de matriz para retener el Plomo durante el análisis y 20 µL de la muestra.

El equipo realiza los cálculos con ecuación lineal, lee en ppb (µg/L), se debe tener identificado dentro del programa las posiciones en el automuestreador para cada muestra, el blanco, y el modificador de matriz para poder programar el equipo y realice las inyecciones automáticas. <sup>(224)</sup>

El equipo realiza una curva de regresión lineal a partir de concentraciones de 20, 40, 80 y 100 ppb para mayor intervalo de confianza, el equipo realiza las diluciones a partir del estándar preparado a 100 ppb, tomando en cuenta que el equipo lee hasta 5 ppb y hay que tener en cuenta que cantidades tan pequeñas como 0.5 ppb existen hasta en el agua desionizada.

Es recomendable recalibrar el equipo cada 50 muestras con una nueva curva estándar, realizando el registro de volúmenes en el equipo como muestra el cuadro 22, y considerando las temperaturas de atomización y pirólisis de los elementos de interés mostrados en el cuadro 23.

*Cuadro No. 22.* Registro de volúmenes en µL para curva estándar

<b>Volumen Stock</b>	<b>Volumen de agua</b>	<b>Concentración (ppb)</b>
4	16	20
8	12	40
12	8	60
16	4	80
20	0	100

*Cuadro No. 23.* Temperaturas de atomización y pirólisis para los elementos de interés

<b>Elemento</b>	<b>Atomización ( ° C)</b>	<b>Pirólisis ( ° C)</b>
Pb	1600	850
Sb	1900	1300
Ba	2300	1200

Si se analizara a 2300 ° C se perdería Plomo, en el análisis de metales para disparo de armas de fuego el metal de interés es el Antimonio (Sb), es decir, 1900 ° C, por lo tanto, se utilizará como temperatura de atomización 2000 ° C, para que esté entre las temperaturas de Sb y Pb. Se debe ajustar la sensibilidad al Antimonio, ya que los resultados no se afectan por la sensibilidad. <sup>(203, 224)</sup>

La velocidad de pipeteo para el automuestreador es de 100 por ciento, cuando se trata de aceites u otra sustancia de diferente viscosidad se usa una velocidad de 50 por ciento. Una lectura tarda de 1.5 a 2 minutos. <sup>(203)</sup>

Se puede realizar chequeo de control de calidad en el equipo, uno de los parámetros importantes durante el chequeo es el coeficiente de correlación, el cual debe de tener un valor mínimo de 0.999 para considerarse normal, de lo contrario se procede a recalibrar. También, se verifican los recobros y la exactitud para poder certificar el equipo. Durante un análisis se puede observar el control de interferencias.

Cada que se calibre el equipo se debe imprimir la curva de calibración y la regresión lineal, la cual trata de alinear los puntos para aproximarlos a una pendiente de 1. <sup>(205)</sup>

El detector lee a una absorbancia única para cada átomo, por lo tanto, cuando lee los patrones de Plomo, Bario y Antimonio elimina lo indeseable, gracias a un software especial, esto ayuda a que el método sea más específico. Se deben alinear las lámparas y el tubo de grafito para que se maximice la energía y trabaje adecuadamente. Una vez que se apunta el valor se debe de tomar en cuenta que disminuye con el tiempo, se debe de aumentar el amperaje para no perder sensibilidad. <sup>(219)</sup>

Se deben dejar fijas las lámparas para verificar que el equipo trabaja en condiciones óptimas, estos son pasos previos para verificar daños en el equipo o para la preparación del estándar.

Es necesario verificar que todo el equipo esté alineado: las lámparas, las ventanas de cuarzo y el automuestreador (inyección correcta) son los componentes por los cuales se cometen errores comunes. <sup>(112)</sup>

Se debe realizar mantenimiento preventivo al nebulizador, a la óptica del aparato. Es recomendable cambiar el tubo de grafito cada 400 muestras como mínimo y máximo a las 1000 muestras.

El horno de grafito calienta la muestra para ver la cantidad de luz absorbida; por lo tanto, se esperaría que un blanco transmita toda la luz, si está contaminado, el valor de la absorbancia será grande y no podrá ser comparado.

La lámpara y los tubos de grafito necesitan mantenimiento debido al desgaste por los cambios de temperatura drásticos. También se deben limpiar las lámparas de cuarzo, ver figura 67. <sup>(89)</sup>



Figura No. 67. Espectrofotómetro de Absorción Atómica de horno de grafito

## 2. Colocación de muestras en el equipo, ver figura 68.

1. El blanco utilizado consiste en una tela de algodón (gasa), si los valores de metales en este blanco son altos entonces se asevera que la tela está contaminada. Para solucionar esto se debe de limpiar la tela previamente con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) para descartar la contaminación. <sup>(171)</sup>

2. Colocar las muestras en los viales de plástico, ver figura 29.

3. Los estándares utilizados son certificados. Se preparan igual que la muestra. Debe de dar una

absorbancia específica (forma en la que mide el equipo) y se debe realizar la curva de calibración para poder determinar la concentración del metal de interés en la muestra.

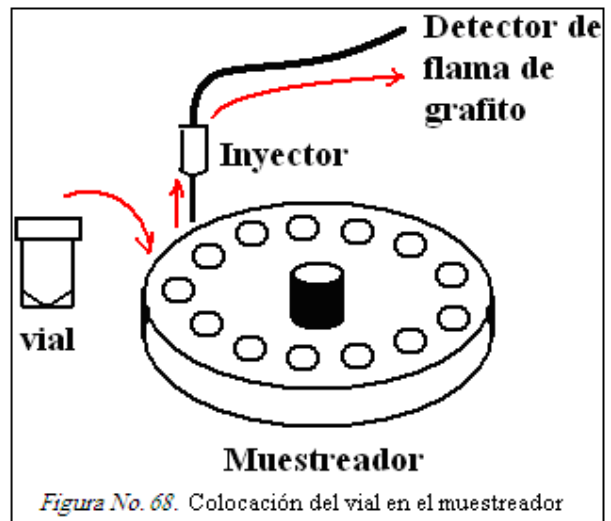


Figura No. 68. Colocación del vial en el muestreador

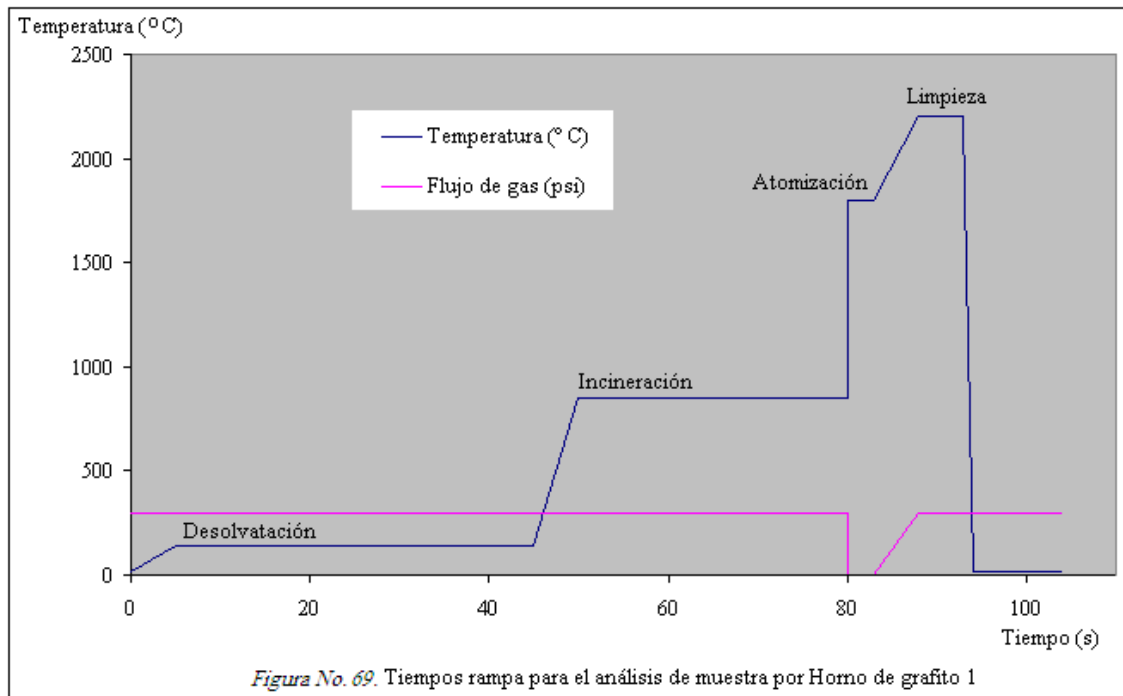
### 3. Programado de inyección de muestra y evaluación del equipo

#### Técnica A.

Siga las instrucciones de uso del espectrofotómetro y la lámpara de Plomo. Que el instrumento realice la corrección de fondo e informe el área del pico con un tiempo de integración de 2.0 seg. Establecer el horno de grafito como indica el siguiente cuadro 24 y en la figura 69:

Cuadro No. 24. Características del programado de inyección Técnica A

Proceso número	Temperatura del horno (° C)	Tiempo rampa (seg)	Tiempo Sostenido Hold (seg)	Flujo de Gas (psi)	Realizar lectura en	Propósito
1	140	5	40	300		Desolvatación
2	850	5	30	300		Incineración
3	1800	0	3	0	X	Atomización
4	2200	5	5	300		Limpieza de horno
5	20	1	10	300		Enfriamiento



Inyectar alícuotas de 20 µL de las soluciones estándar y la muestra en el horno.

El Plomo tiene la tendencia a contaminar el grafito; algo de Plomo se mantiene incluso después de la etapa de limpieza, especialmente cuando están involucradas concentraciones más altas. Mandar a correr la solución blanco a menudo para comprobar la contaminación.

### **Técnica B.**

Existe otro procedimiento que verifica que todo el equipo funcione adecuadamente; posteriormente, se programa para leer Plomo, Bario y Antimonio. Consta de los siguientes pasos:

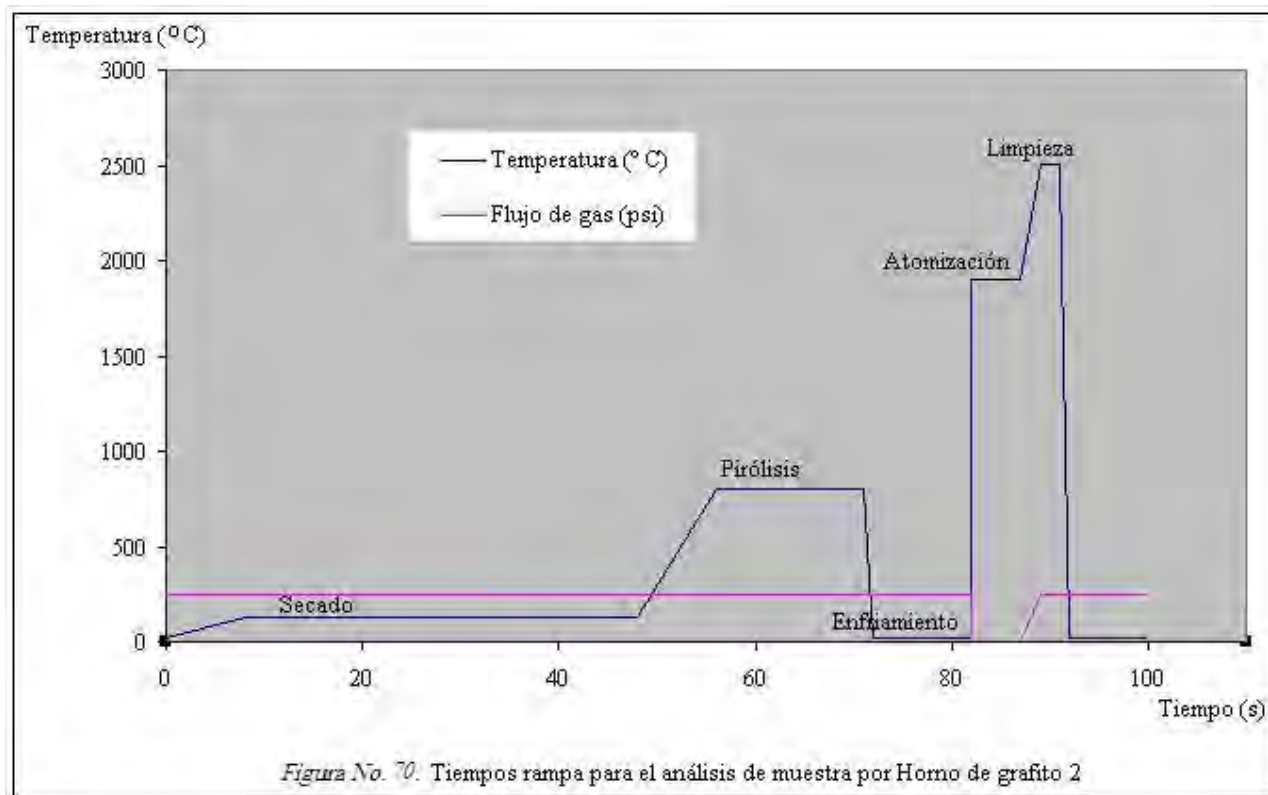
**1. Secado.** Elimina el  $\text{HNO}_3$  y el agua (diluyente), se considera como temperatura ambiente los  $20^\circ\text{C}$ . Se asegura la total eliminación del agua programando a  $130^\circ\text{C}$  para temperatura de secado. Se programan dos tiempos: Tiempo rampa (para llegar de temperatura ambiente a  $130^\circ\text{C}$ ) en 8 seg. y tiempo sostenido o tiempo que se mantiene a  $130^\circ\text{C}$  en 40 seg. Para el análisis de gasolina y explosivos hay que tener en cuenta que no se utiliza agua como diluyente, se modifican estas temperaturas según el disolvente y su punto de ebullición reportado.

**2. Pirólisis.** Es un paso crítico debido a que se elimina toda la materia orgánica a altas temperaturas por descomposición (calcinación). Elimina rastros de lo indeseable. La temperatura de pirólisis es de  $700^\circ\text{C}$ , aunque también se puede ir parte del Plomo (Pb) orgánico. Se puede agregar un reactivo para evitar esta pérdida: Fosfato de Amonio al 10 por ciento, también llamado *Modificador de Matriz*, el cual engloba al Plomo (metal pesado), lo protege como fosfato de Plomo ( $\text{PbPO}_3$ ), que es un compuesto térmicamente estable.

**3. Enfriamiento.** (Cool Down). Para una fácil eliminación de ruido, se llega de la temperatura de pirólisis ( $700^\circ\text{C}$ ) a temperatura ambiente en un segundo (tiempo rampa establecido), y se mantiene a temperatura ambiente 10 segundos (Hold).

**4. Atomización.** Tiempo de rampa: cero. En menos de un segundo pasa de temperatura ambiente a  $1500^\circ\text{C}$ , al instante se desnaturalizan muchas moléculas. Lee 5 segundos durante la atomización (Tiempo que se mantiene a la temperatura de atomización, Hold: 5 segundos). Durante este tiempo no existe flujo de gas debido a que el equipo realiza las lecturas durante este periodo, excita los átomos por medio de las lámparas y registra las lecturas de manera simultánea hasta de cuatro metales.

**5. Limpieza.** De  $1500^\circ\text{C}$  pasa a  $2500^\circ\text{C}$  en dos segundos para limpiar el tubo de grafito. Tiempo de retención (Hold): 2 segundos con flujo de gas Argón, ver figura 70 y cuadro 25.



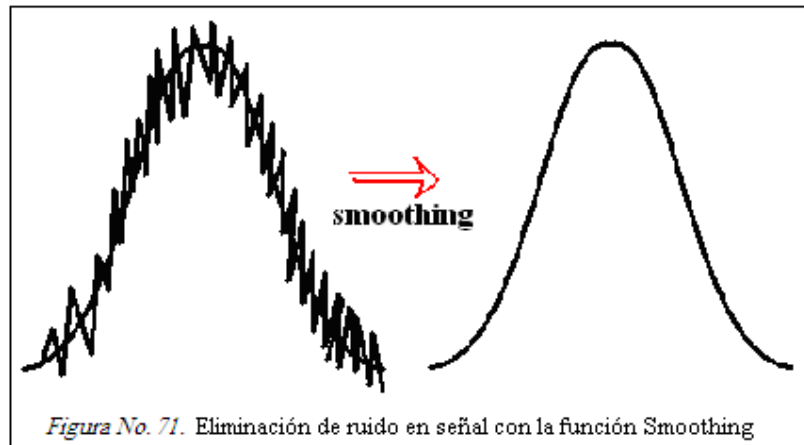
Cuadro No. 25. Características del programado de inyección Técnica B

Proceso	Temperatura ( ° C)	Tiempo rampa (seg)	Tiempo Hold (seg)	Flujo de Gas (psi)
Secado	130	8	40	250
Pirólisis	800	8	15	250
Enfriamiento	20	1	10	250
Atomización	1900	0	5	0
Limpieza	2500	2	2	250

Se evalúa el equipo con Plomo y queda calibrado para todos los demás elementos. Si no da absorbancia no se leen las muestras. El gas Argón mantiene la atmósfera inerte, ya que no se le puede quitar electrones fácilmente. También este gas ayuda a que no se desgaste el tubo de grafito, conjuntamente ya que arrastra con las impurezas. <sup>(219)</sup>

#### 4. Optimización de la señal

Para que el equipo pueda realizar las lecturas de manera óptima es necesario saber la longitud de onda de los metales que se analizan; la **longitud de onda** para detección de Plomo es de **283.3nm**. El tiempo de lectura es de 5 segundos. La señal puede medirse por áreas o alturas. Cuando se mide la señal por alturas, se utiliza la función *smoothing* para eliminar ruidos, ver figura 71. <sup>(59)</sup>



Para la evaluación del equipo se utiliza solamente la lámpara de Plomo, el tipo de Señal es Absorción atómica con corrección de fondo. Existen interferencias en las lecturas debido a moléculas refractarias que dispersan la luz, es decir, no la absorben, convirtiéndose en un error común y cuantificando erróneamente, por lo tanto, se debe eliminar la señal de moléculas que causen ruido. La lámpara de Deuterio elimina estas posibles interferencias debidas a moléculas refractarias que podrían obstruir las lecturas de la lámpara de átomos, esto es de gran importancia para el análisis de muestras complejas como sangre, agua de mar, etc. <sup>(135)</sup>

El tipo de tubo de grafito es pirolítico, se le realiza un pretratamiento a 700 y 1500 ° C. Se observa el desempeño por medio de Masa característica 30 picogramos ( $1 \times 10^{-9}$  gramos) que tiene una señal de aproximadamente 0.0044. El estándar de Plomo tiene una concentración de 50 ppb, ( $1 \text{ mg/L} = 1 \text{ ppm}$ , y  $1 \text{ } \mu\text{g/L} = 1 \text{ ppb}$ ). <sup>(135)</sup>

Se realiza una prueba de sensibilidad y una prueba de linealidad (Prueba de  $r^2$ ) con un Stock de Plomo de 50 ppb, inyectándose 3 réplicas del estándar para obtener un promedio. La calibración de volumen de inyección es a 20  $\mu\text{L}$ . El equipo diluye en cinco concentraciones el estándar: 10, 20, 30, 40, 50 ppb. Un vial debe tener *Modificador de matriz* del cual se inyecta 5  $\mu\text{L}$  por muestra y se acomoda el vial por posición en el *autosampler*. El equipo realiza los cálculos según la ecuación lineal. En el software se le asigna una posición al blanco en el *autosampler*, se programa del horno a 110, 130 y 850 ° C. La secuencia de inyección del *autosampler* es primero estándar, luego agua. La correlación mínima es de 0.999, de lo contrario se debe verificar la preparación del estándar.



Para la recuperación de la curva de calibración se puede imprimir la Curva de regresión. En el Menú File, Opción Save as... para guardar el método, se teclea el nombre del método; se puede modificar el número de muestras, nombre del presunto, averiguación previa, posición de la muestra y Perito Analista. Para abrir el método se usa el menú File, opción Open, Opción Workspace, y se selecciona el nombre del método de trabajo. Para guardar el método se utiliza el Menú File, Opción Save as... Opción Workspace. <sup>(171, 219)</sup>

## **5. Optimización de la lámpara**

Al dar click en el ícono, se determina si se utiliza de 1 a 4 lámparas, cuyo amperaje es de 10 a 12 miliamperes. Se da click en el botón Activate para cada lámpara. Cada lámpara lleva a la longitud de onda adecuada para medir un metal en específico. Se debe de anotar la energía que da el amperaje para obtener un amperaje máximo cuando se prendan varias lámparas simultáneamente. Se deben ampliar las ventanas de cuarzo para aumentar la señal que se registra en el equipo. El ícono Close cierra el sistema con gas Argón. El ícono Wash lava con la solución de HNO<sub>3</sub> al 2 por ciento. El equipo realiza 9 pasos cuando limpia un tubo nuevo para que dure más implantes o marcapasos, se debe de estar al menos a un metro de distancia del horno de grafito cuando está en funcionamiento. Se realiza el ajuste de atomizador. Las lámparas de Plomo, Bario y Antimonio que están a 12 miliamperes, se alinean. Con el ícono MidScale se va a la mitad de la escala máxima. Esto se realiza para obtener una posición óptima de las lámparas. Por medio de las cuentas (Counts), por ejemplo se puede tener un máximo de 1537 cuentas a 12 miliamperes (paso libre de la radiación). <sup>(59)</sup>

Ya que se tienen las lámparas en una posición óptima, se coloca el tubo de grafito. Las cuentas cambiarán a 1152 Cuentas (energía de la lámpara de Plomo) colocada en el horno. Baja el voltaje del Detector. Con el botón Midscale queda la energía maximizada. Después se alinea el inyector al tubo de grafito, el software tiene un ícono que quita el seguro del automuestreador para poder alinear el tubo con el inyector. <sup>(171)</sup>

## **6. Optimización de la llama – Alineación del quemador**

Para alinear el quemador:

1. Utilice la tarjeta para alinear y localizar la trayectoria de la luz.
2. Girar el quemador, apretando las puntas del controlador de giro, hasta que la ranura esté paralela a la trayectoria de la luz.
3. Coloque la tarjeta con la línea perpendicular a la vertical de la ranura, colocar la tarjeta al medio, y a los extremos a lo largo de la ranura del quemador para ajustar la profundidad, y luego ajustar la altura de la misma con las perillas de ajuste.

4. Comprobar que la ranura es paralela y centrada a la trayectoria de la luz mediante la colocación de la tarjeta en los extremos de la ranura del quemador. Reajustar si es necesario, ver figura 73.



## 7. Calibradores

Los calibradores utilizados para este equipo son los siguientes:

As y Tl a concentraciones de 100 µg/L

Cd, Pb y Se a concentraciones de 50 µg/L

No es necesario calibrar con todos los metales que se identifiquen, el equipo calibra con Plomo, pero queda validado para los demás metales. El ícono para asegurar de nuevo el equipo es Unlocked. Antes de utilizar el equipo se debe verificar la posición del agua en el autosampler, la estabilidad del aire, el *Modificador de Matriz* y el Ajuste del instrumento. Se deja correr el aire para comparar con el agua (blanco).<sup>(59)</sup>

## 8. Prueba de aire

El equipo muestra dos señales, una amarilla y otra azul.

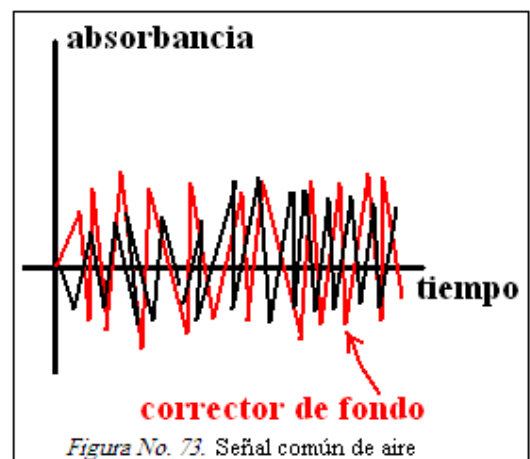
Si existe la presencia de picos cuando se corra el aire, presumiblemente el equipo está funcionando de manera inadecuada, ver figura 73.

## 9. Desviación estándar relativa

La ecuación que describe la desviación estándar relativa es la siguiente:

$$RSD = \frac{s^2 * 100}{\bar{x}}$$

La exactitud se determina con un material certificado, mientras que la precisión del equipo se determina con la desviación estándar relativa. La precisión del analista se determina con  $r^2$  (Coeficiente de correlación).<sup>(70)</sup>

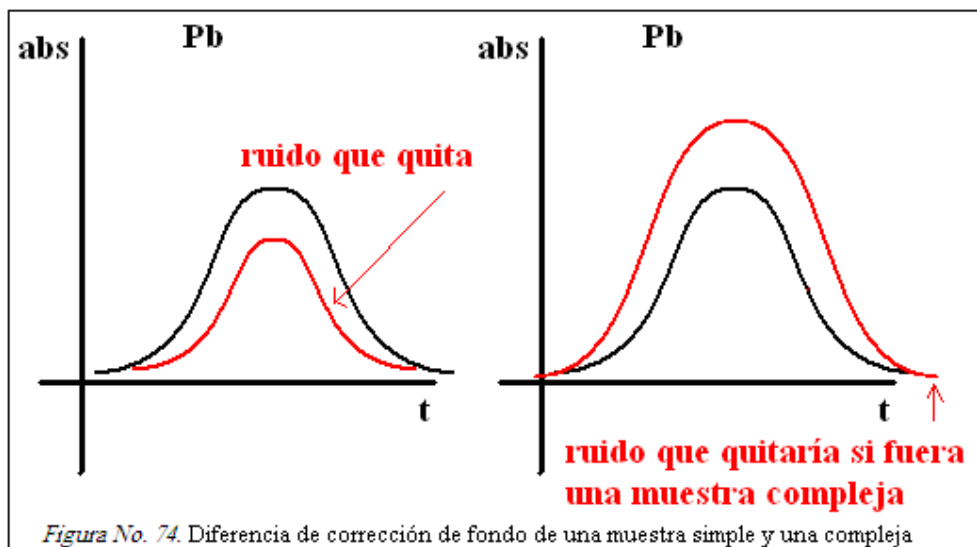


Cuando ya se ha realizado la curva de calibración se pueden confirmar las conversiones, por ejemplo: 0.0041 de Absorbancia equivale a 1.366  $\mu\text{g/L}$  y 0.15 de Absorbancia equivale a 50 $\mu\text{g/L}$ .

Si la RSD (Relative Standard Deviation o Desviación Estándar Relativa) da un resultado de 0.7, es decir, menores de 3, eso quiere decir que el equipo está bien alineado. <sup>(70)</sup>

## 10. Corrección de fondo

El equipo SIMAA cuenta con una función llamada corrección de fondo, la cual permite el análisis de muestras complejas, es decir, con demasiados componentes químicos que puedan alterar la señal del analito, ver figura 74.

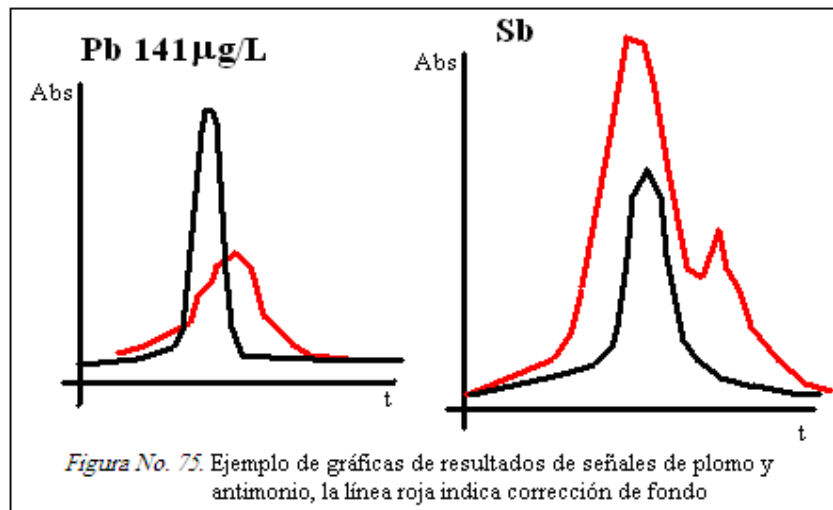


El estrecho ancho de banda de las lámparas catódicas huecas hace que sea raro el solapamiento espectral. Es decir, es poco probable que una línea de absorción de un elemento se solape con otra. La emisión molecular es mucho más amplia, por lo que es más probable que algunas bandas de absorción molecular se superpongan con una línea atómica. Esto puede resultar en una absorción artificialmente alta y un cálculo exagerado de la concentración en la solución. Se utilizan tres métodos para corregir esto:

**a) Corrección de Zeeman.** Se usa un campo magnético para dividir la línea atómica en dos bandas laterales. Estas bandas laterales están lo suficientemente cerca de la longitud de onda original como para solaparse con las bandas moleculares, pero están lo suficientemente lejos como para no coincidir con las bandas atómicas. Se puede comparar la absorción en presencia y ausencia de un campo magnético, siendo la diferencia la absorción atómica de interés

**b) Corrección de Smith-Hieftje** (inventada por Stanley B. Smith y Gary M. Hieftje) - La lámpara catódica hueca genera pulsos de alta corriente, provocando una mayor población de átomos y auto-absorción durante los pulsos. Esta auto-absorción provoca una ampliación de la línea y una reducción de la intensidad de la línea a la longitud de onda original.

**c) Lámpara de corrección de deuterio.** En este caso, se usa una fuente de amplia emisión (una lámpara de deuterio), para medir la emisión de fondo. El uso de una lámpara separada hace de este método el menos exacto, pero su relativa simplicidad (y el hecho de que es el más antiguo de los tres) lo convierte en el más utilizado, ver figura 75. <sup>(35)</sup>



La Lámpara de Deuterio corrige errores moleculares. El SIMAA 6000 corrige por campos magnéticos, divide señales de átomos y moléculas. Para verificar la sensibilidad para cada elemento se utiliza el Manual The THGA Graphite Furnace, ya que se debe optimizar la lectura de los 3 elementos (no es la misma sensibilidad). El reto es obtener la máxima sensibilidad con las 3 lámparas prendidas. El equipo puede leer hasta 4 longitudes de onda diferentes. Continuamente se debe verificar equipo a partir del RSD, cuyos valores deben ser bajos para mayor precisión.

## ETAPA IV. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

- La prueba se considera positiva cuando los elementos se encuentran entre los siguientes límites:

*Cuadro No. 26. Límites de consideración para absorción atómica.*

<b>Elemento</b>	<b>Límite mínimo</b>	<b>Límite máximo</b>
Bario	0.3 ppm	3.35 ppm
Antimonio	0.2 ppm	3.86 ppm
Plomo	0.7 ppm	3.34 ppm

- Una prueba negativa será aquella en que los elementos no alcancen el límite mínimo indicado.
- Cuando la concentración de las partículas metálicas analizadas sobrepasa el límite máximo, será indicativo de que existe contaminación por causas ajenas a un disparo por arma de fuego, por lo que se considerará una prueba falsa positiva.
- Una prueba falsa negativa se obtendrá cuando las muestras de las manos del presunto responsable sean tomadas ocho horas después de haber sucedido el hecho. <sup>(205)</sup>

### **1. Consideraciones generales**

Actualmente, se usa el método de análisis por horno de grafito (Absorción Atómica) como prueba confirmativa de la prueba colorimétrica de Rodizonato de Sodio. Tiene la ventaja de identificar de manera precisa y específica, cuantificando en un orden de partes por billón ( $\mu\text{g/L}$ ) los tres principales metales constituyentes de la pólvora que se usa en las armas de fuego: Plomo, Bario y Antimonio; mientras que la prueba de Rodizonato de Sodio sólo analiza de forma cualitativa los metales Plomo y Bario. Siendo el Antimonio un metal trascendental para la resolución absoluta de esta prueba analítica. El EAA determina al mismo tiempo dichos metales y el análisis tarda entre 10 y 20 minutos con las debidas precauciones y calibraciones. El método espectrofotométrico del horno de grafito puede analizar algunas muestras sólidas o semisólidas. Debido a su buena sensibilidad y selectividad, sigue siendo un método de análisis comúnmente usado para ciertos elementos traza en muestras acuosas (y otros líquidos). <sup>(18, 55, 57, 59-61, 205)</sup>

### **2. Ejemplo de una curva de Plomo**

Preparar una curva de calibración (área de pico frente a la concentración de Plomo en ppb), y calcular la concentración de Plomo y su incertidumbre en las muestras. Cuenta para la dilución de la muestra. Calcular la cantidad de Plomo en cada mano en microgramos. <sup>(56, 113, 148, 199)</sup>



## **IX. DISCUSIÓN**

De acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio, se confirma que la mayoría de los delitos cometidos involucran el uso de armas de fuego (aproximadamente el 80 por ciento de los delitos en México, y el 65 por ciento de los homicidios que se perpetran son con armas de fuego). Por esto es de gran importancia el estudio de indicios en la investigación de un delito.

El uso de la criminalística como ciencia penal auxiliar permite la aplicación de los conocimientos, metodologías y tecnologías que se abocan al estudio, descubrimiento y verificación científica de las evidencias materiales para demostrar la existencia de un hecho presuntamente delictivo y al o los presuntos responsables, aportando pruebas a los órganos procuradores de justicia. Es función de la seguridad pública preservar las libertades, el orden y la paz públicos; y comprende la prevención especial y general de los delitos, la investigación para hacerla efectiva y la sanción de las infracciones administrativas.

Cuando ocurre un hecho ilícito deben observarse los siguientes aspectos: los materiales o instrumentos con que se llevó a cabo, los rastros o huellas del autor, los rastros y/o huellas relacionadas con la víctima, las huellas del lugar y la dinámica del delito. Estos indicios encontrados pueden identificarse sin la necesidad de estudios de laboratorio, en caso contrario requerirán de un análisis para confirmar su naturaleza y corroborar mediante un dictamen su relación con algún hecho delictivo. Representando así una prueba con peso jurídico.

En criminalística, el químico utiliza diversos materiales para realizar su labor: utiliza elementos de protección para no contaminar la escena del crimen, elementos de preservación, fijación y embalaje para garantizar el adecuado traslado de los indicios al laboratorio para estudio posterior, y que puedan ser utilizados como evidencia en un proceso judicial.

La Ley General del Sistema Nacional de Seguridad Pública establece en el artículo 123 Bis que la preservación de los indicios, huellas o vestigios del hecho delictivo, así como los instrumentos, objetos o productos del delito es responsabilidad directa de los servidores públicos que entren en contacto con ellos.

La averiguación previa deberá constar en un registro que contenga la identificación de las personas que intervengan en la cadena de custodia y de quienes estén autorizadas para reconocer y manejar los indicios, huellas o vestigios del hecho delictivo, así como los instrumentos, objetos o productos del delito.

Los lineamientos para la preservación de indicios, huellas o vestigios del hecho delictuoso, así como de los instrumentos, objetos o productos del delito, que por acuerdo general emita la Procuraduría, detallarán los datos e información necesaria para asegurar la integridad de los mismos. El perito debe asegurar que las muestras recolectadas se encuentran salvaguardadas de factores que puedan degradar la muestra, tales como los cambios de temperatura, exposición al sol, el agua y el tiempo. Los laboratorios criminalísticos y forenses deben basar sus procedimientos bajo la certificación y acreditación de ISO: 17025; crear un almacén exclusivo para indicios, un protocolo de manejo y almacenamiento de indicios y un manual para la preservación de indicios y muestras de referencia.

Los indicios que son validados por el laboratorio se convierten en evidencia, la cual puede ser presentada por el ministerio público o la defensa de un proceso judicial para su valoración por un juez quien le dará el peso definitivo y la convertirá en prueba dependiendo de su calidad, de la forma de obtención y de su importancia.

De acuerdo al tipo de delito cometido, se deben considerar conceptos importantes relacionados con la calidad y utilidad de la evidencia física, para el establecimiento de la identidad, tales como la probabilidad matemática, características y semejanzas de clase, individualidad, similitud o coincidencia física, la pertinencia, validez, competencia, sustancialidad y legitimidad.

Es importante garantizar la conservación de la originalidad de los indicios desde el lugar de los hechos hasta el almacenado como evidencia. Para que sea útil debe de existir la documentación conveniente con los recibos, anotaciones en libretas y todo debidamente firmado.

De acuerdo a la presente investigación el papel del perito en este tipo de estudios es fundamental pues en ocasiones es más importante su dictamen químico que otro tipo de pruebas relacionadas con el hecho.

En los hechos que involucran disparos de arma de fuego. A las autoridades encargadas de procurar justicia les interesa discutir dos aspectos en este tipo de delitos que conciernen al químico forense:

\* La mano de quien hizo el disparo

\* La distancia a la que fue hecho



Cuando la autoridad correspondiente requiere saber la distancia a la cual fue hecho un disparo, el método de uso convencional es la prueba de Walker, pues la inspección visual de los disparos no es suficiente ni contundente y se presta a la apreciación subjetiva de quien la realiza. Se recomienda realizar EAA o análisis por activación de neutrones para determinar la concentración de Antimonio alrededor de los orificios de disparo. Este último método no es efectivo para el análisis de Plomo en orificios hechos por un disparo de arma de fuego.<sup>(114)</sup>

En este documento se revisaron las diferentes técnicas de recolección de muestras para determinar la mano de quien hizo el disparo: el uso de moldes, frotamiento, cinta adhesiva, por vacío, lavado, pegamento, recolección nasal y a partir de cabello.

De las técnicas anteriores el uso de molde requiere de mucho tiempo y permite posibles contaminaciones externas; la técnica más utilizada por su rápida disponibilidad y fácil uso es el frotamiento repetido sobre la piel, ya sea con hisopo o gasa de algodón, el disolvente más utilizado para esta extracción es el ácido nítrico diluido, ya que los disolventes acuosos mostraron las mejores recuperaciones; el etanol también ha obtenido los mejores resultados con recuperación de residuos más completa, estable y consistente. No se recomienda el uso de disolventes orgánicos ya que disuelve muchos otros compuestos que pueden causar interferencia.

Otro de los métodos más comunes utilizados para la recolección de residuos es el levantamiento con cinta adhesiva, ya que no requiere del uso de disolventes y facilita su observación en MEB; además es uno de los métodos más económicos, cuenta con una eficiencia de recolección buena, y un buen desempeño en el MEB. Se reporta una vida útil de los residuos de por lo menos 6 semanas y soportan hasta 12 h sin alterarse en altas temperaturas. Sin embargo se reportan problemas con el levantamiento por cinta incluyendo el gran tamaño del área superficial de búsqueda dependiente del tamaño de la cinta, el enmascaramiento de las partículas de interés, el ruido causado por residuos no conductores como las fibras de la ropa.

El lavado con disolventes para la extracción de residuos en teoría debería reducir el área de búsqueda, en realidad ha demostrado producir resultados muy variables y menos eficientes que el levantamiento por cinta. La ventaja de este método radica en su simplicidad, el tiempo de muestreo es menor a un minuto, provee una mínima oportunidad de contaminación y presenta un efecto de remoción de residuos de 80 por ciento para agua y 95 por ciento para ácido nítrico diluido.

El uso de filtros para la técnica de vacío acumula suciedad en las superficies del filtro, a tal grado que resulta preferible la observación directa de un levantamiento por cinta o el uso de pegamento. La desventaja es que sólo remueve una porción de las partículas y se utiliza para la recolección de RDAF de la ropa. Además requiere el uso de disolventes para la extracción de los residuos y sus rendimientos son muy variables: desde 30 hasta 100 por ciento. Hay que tomar en cuenta que el uso de vacío dificulta la interpretación del análisis ya que las partículas de otros disparos antiguos pueden estar presentes.

El estudio de residuos proveniente de un disparo por arma de fuego implica dos aspectos: la identificación presuntiva y los estudios de confirmación.

La identificación presuntiva utiliza técnicas cualitativas que sólo demuestran la presencia de algún residuo que puede provenir del disparo de un arma de fuego. Las pruebas presuntivas que identifican grupos nitratos provenientes del cono de deflagración anterior son la prueba de parafina, la prueba de Griess, la prueba de Marshal y Tewari y la prueba de Walker. Las pruebas colorimétricas que se utilizan para demostrar la presencia de metales son la prueba de Harrison Gilroy, rojo de alizarina s, rodizonato de sodio y el reactivo Zincon. También existe la prueba de estocada que identifica la presencia de nitrocelulosa.

La prueba de parafina quedó en desuso debido a que no es específica, reporta un alto porcentaje de falsos positivos y falsos negativos, además utiliza reactivos muy irritantes. La prueba de rodizonato de sodio puede detectar hasta microgramos de Bario o Plomo y aún sigue siendo utilizada en la actualidad, al igual que la prueba Walker que se utiliza para determinar si alguien disparó a una distancia menor a un metro. La prueba de Walker es altamente específica, no produce falsos positivos porque sólo reacciona frente a los radicales nitritos presentes en el orificio de entrada provocado por un arma de fuego.

Los estudios de confirmación comprenden las técnicas analíticas cuantitativas que permitan detectar residuos provenientes del uso de armas de fuego. Se pueden dividir en análisis de residuos orgánicos e inorgánicos.

Para el análisis de residuos inorgánicos (principalmente metales como Bario, Plomo y Antimonio) existe la activación de neutrones, microscopia electrónica de barrido con espectrometría de rayos X, plasma acoplado inductivamente con espectrómetro de masas y espectrofotometría de absorción atómica.

Para el análisis de residuos orgánicos (principalmente nitroglicerina, nitrocelulosa y difenilamina) se utiliza la cromatografía de gases, cromatografía de líquidos de alta resolución, cromatografía en capa fina, fluorescencia de rayos X, electroforesis capilar.

El análisis por activación de neutrones para Antimonio y Bario ha sido descrito como la técnica más efectiva para la detección de residuos por disparo de arma en las manos de un sospechoso <sup>(114)</sup>. El método no es usado de rutina debido a la naturaleza compleja del tratamiento estadístico de los datos y la dificultad individual de los laboratorios para conseguir el voluminoso contexto para estos cálculos. Uno de los importantes aspectos de la técnica es la toma de muestra con medidas de cuidado extremas para minimizar la contaminación.

Se requieren procedimientos diseñados especialmente y entrenamiento para tomar las muestras sin contaminación debido a que las cantidades de los elementos analizados se encuentran a niveles de microgramos. La técnica existente de estregar una tela de algodón resulta insatisfactoria debido a que está documentado que se necesitan tres o cuatro tomas repetidas de muestra para eliminar por completo las trazas de los elementos. Por lo tanto, una sola toma de muestra no se puede considerar como cuantitativa y, en consecuencia, cualquier cálculo subsecuente podría ser un error.

De acuerdo a la presente investigación, tres son las técnicas que hoy en día resultan ser confiables por la sensibilidad que presentan, estas son la absorción atómica, activación de neutrones y la prueba de microscopia electrónica de barrido con espectrometría de rayos x. De estas pruebas la absorción atómica y la activación de neutrones la literatura consultada señala que presentan sensibilidades muy similares e incluso comparables, sin embargo la absorción atómica no requiere de un reactor nuclear y por ende no genera desechos radioactivos difíciles de tratar, características que hacen que esta prueba sea fácilmente adaptable a los laboratorios de criminalística ya que económicamente no requiere los gastos de mantenimiento que la activación de neutrones y es una prueba que aporta sensibilidad y especificidad. <sup>(166)</sup>

Es importante destacar el papel fundamental que cumple la analítica instrumental dentro de las técnicas mencionadas anteriormente, ya que gracias a los avances instrumentales hechos por científicos forenses es posible llegar a resultados certeros, tan necesarios a la hora de defender las metodologías y los resultados obtenidos ante la ley. Por esta razón, es cada vez más importante contar con instrumentos más sensibles capaces de llegar a límites de detección más pequeños, mediante el uso de cantidades mínimas de muestra y técnicas analíticas acopladas, para poder determinar la presencia de sustancias donde en un pasado cercano se creía que no existían.

Se ha demostrado que el análisis de ambos residuos inorgánicos y orgánicos es recomendable para obtener información de cualquier muestra dada tanto como sea posible. Una combinación de técnicas de análisis orgánico como AAN con el análisis microscópico o incluso macroscópico de las morfologías de las partículas / gránulos sería aún más favorable. Por lo tanto, la técnica de EAA o el uso de MEB/EDX con AAN deben ser consideradas como el método más ideal para el análisis de muestras.

Respecto al análisis de elementos traza y compuestos dentro de los residuos orgánicos e inorgánicos, el desarrollo de técnicas analíticas cada vez más sensibles y selectivas ha aumentado la capacidad del analista para obtener una imagen más fiel de la composición de dichos residuos. Con un gran número de sustancias potenciales que pueden estar presentes en la munición, es requerida la investigación adicional para la aplicación de tales técnicas analíticas para el análisis de RDAF.

El espectrofotómetro de absorción atómica por horno de grafito es un instrumento analítico que utiliza la radiación electromagnética para la detección de Plomo, Bario y Antimonio. Surge a partir de la modificación del espectrofotómetro de absorción atómica de flama, teniendo el mismo fundamento porque detecta los cambios en los niveles de energía de los electrones externos de un átomo en la longitud de onda de máxima absorción; es un método fácil y su sensibilidad es comparable con la de activación de neutrones, genera baja incidencia de falsos positivos, implica un desarrollo de validación del método por su precisión y sensibilidad, permite la corrección de fondo y el mejoramiento de estabilidad de la señal, aplica a una amplia variedad de matrices de muestra, es de operación automática, la calibración de equipo se realiza con diluciones automatizadas, analiza varios elementos de manera secuencial y automatizada, permite un consumo mínimo de muestra (menos de 500  $\mu$ L por determinación), se puede variar el volumen de muestreo para modificar la sensibilidad o para superar interferencias potenciales y permite el uso de modificadores de matriz y otros agentes reductivos para preconcentrar el analito y mejorar la sensibilidad de la determinación.

Cabe mencionar que durante las comparecencias en un juzgado se debe comprobar lo que se identifica, por lo tanto, el espectrómetro de absorción atómica es una herramienta útil para confirmar si algún sospechoso hizo uso de un arma de fuego. Se deben amparar los valores altos de Plomo que puedan atribuirse a factores diferentes al uso de un arma de fuego, por lo tanto, se debe conocer los límites para demostrar que en efecto se ha activado un arma de fuego; por ejemplo, para Plomo los valores deben ser superiores a 30 ppb para considerar una prueba positiva. Siempre se debe tomar en cuenta que los resultados son sólo un apoyo y no son definitivos por los demás factores que afectan la muestra bajo análisis.

## **X. CONCLUSIONES**

De acuerdo al análisis y discusión expuesta anteriormente, se formulan las siguientes conclusiones:

Existen muchos usos del espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) en el laboratorio de química forense, no solamente para la detección de trazas de elementos en los casos de uso de armas de fuego, también puede utilizarse para toxicología, estudios de contaminación ambiental, análisis de alimentos, aguas potables y residuales, diagnóstico clínico, explosivos, dulces, cosméticos, fertilizantes, fungicidas.

El EAA tiene un amplio rango de elementos detectables dentro de la tabla periódica, cerca de 50 elementos atómicos pueden ser detectados a través de éste método analítico. Por lo tanto, a pesar de que sólo se realiza el enfoque del análisis de Plomo, puede aplicarse la misma metodología para detectar los demás elementos atómicos. Sólo se necesitaría el uso de la lámpara adecuada para detectar cada uno de ellos. Cabe mencionar que si se calibra el equipo con una curva hecha con estándar de Plomo, el equipo automáticamente queda calibrado para detectar otro u otros elementos. En el caso de disparo de armas de fuego, quedaría así también calibrado para el análisis de Bario y Antimonio.

En hechos que involucran disparos por arma de fuego, es fundamental determinar la concentración de Pb, Ba y Sb en la superficie de las manos de los sospechosos por que las partículas únicas características de estos residuos contienen estos elementos como estructura fundamental. Debe confirmarse el análisis por medio de absorción atómica, microscopía electrónica de barrido o activación de neutrones pues son las tres mejores técnicas confirmativas para la determinación de residuos inorgánicos de armas de fuego.

El estudio químico de los residuos provenientes de disparo por arma de fuego, no debe restringirse únicamente a Pb, debe incluir a Sb y Ba, además de considerar el respaldo del análisis de residuos orgánicos como nitrocelulosa, nitroglicerina y derivados de la difenilamina.

La técnica más utilizada por su rápida disponibilidad y fácil uso es el frotamiento repetido sobre la piel, ya sea con hisopo o gasa de algodón utilizando como disolvente el ácido nítrico diluido por sus mejores resultados con recuperación de residuos más completa, estable y consistente.

Uno de los aspectos importantes en esta técnica es que la muestra debe ser recolectada con extremo cuidado para que la contaminación sea mínima, debido a que los elementos analizados se encuentran a concentraciones de ppb, por lo tanto se requieren procedimientos diseñados y capacitación necesaria para la recolección de muestras sin contaminación. La técnica existente de toma de muestra con una tela de algodón es insatisfactoria debido a los riesgos de contaminación tanto en la toma de muestra como de los reactivos e instrumental utilizado; a pesar de ello se considera como un método confirmativo de confianza debido al proceso estadístico implicado en la calibración del equipo.

Se recomienda aplicar la prueba de absorción atómica por ser de fácil realización, moderadamente costosa, confiable y por alcanzar sus resultados con un razonable margen de seguridad. Se debe recordar que una reacción negativa no permite eliminar la posibilidad de que un arma de fuego haya sido disparada, y considerar que las armas de mecanismo cerrado pueden no dejar residuos de descarga.

## **XI. REFERENCIAS**

1. Aleksandar I. Is there a way to precisely identify that the suspect fired from the firearm? *Forensic Sci Int*; 2003; 136(Suppl. 1):158–9.
2. American Society for Testing and Materials. ASTM standard E 1588- 95: standard guide for gunshot residue analysis by scanning electron microscopy / energy dispersive spectroscopy. Annual book of ASTM standards. Vol. 1402. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials; 1995.
3. American Society for Testing and Materials. ASTM 1588-95: standard guide for gunshot residue analysis by scanning electron microscopy / energy-dispersive spectroscopy. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials; 2001.
4. Andrasko J, Maehly AC. Detection of gunshot residues on hands by scanning electron microscopy. *J Forensic Sci.*; 1977; 22(2):279–87.
5. Andrasko J, Pettersson S. A simple method for collection of gunshot residues from clothing. *Sci Justice* 1991; 31(3):321–30.
6. Andrasko J, Oskarsson J, Stahling S. Ammunition used in the latest shooting. *Forensic Sci Int* 2003; 136(Suppl. 1):146.
7. Baker D., Shur N. Atomic absorption and flame emission spectrometry. *Methods of Soil Analysis: Part 2, Chemical and Microbiological Properties. Agronomy, a Series of Monographs.* Wisconsin USA: Soil Science Society of America, Madison, 1982: 13-27.
8. Bartsch MR, Kobus HJ, Wainwright KP. An update on the use of the sodium rhodizonate test for the detection of lead originating from firearm discharges. *J Forensic Sci* 1996; 41(6):1046–51.
9. Basu S. Formation of gunshot residues. *J Forensic Sci* 1982; 27(1):72– 91.
10. Basu S, Ferriss S. A refined collection technique for rapid search of gunshot residue particles in the SEM. *Scan Electron Microsc.* 1980; 1:375–84.
11. Basu S, Boone CE, Denio DJ, Miazga RA. Fundamental studies of gunshot residue deposition by glue-lift. *J Forensic Sci.* 1997; 42(4):571–81.
12. Beijer R. Experiences with Zincon, a useful reagent for the determination of firing range with respect to lead free ammunition. *J Forensic Sci.* 1994; 39(4):981–7.
13. Bender GT. *Métodos instrumentales de análisis en química clínica.* Zaragoza: Acribia; 1992.
14. Berendes A, Neimke D, Schumacher R, Barth M. A versatile technique for the investigation of gunshot residue patterns on fabrics and other surfaces: m-XRF. *J Forensic Sci.* 2006; 51(5):1085–90.
15. Bergman P, Enzel P, Springer E. The detection of gunshot residue (GSR) particles on the bottom of discharged bullets. *J Forensic Sci.* 1988; 33(4):960–8.

16. Berk RE, Rochowicz SA, Wong M, Kopina MA. Gunshot residue in Chicago police vehicles and facilities: an empirical study. *J Forensic Sci.* 2007; 52(4):838–41.
17. Bernal E. Detección de metabolitos de drogas de abuso por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. [Sede web] México [acceso: 19 nov 2008]. Disponible en: <http://www.edomex.gob.mx/procuraduria/doc/criminalistica/4.ppt>
18. Brandone A, Piancone, G. Characterization of firearms and bullets y instrumental neutron activation analysis. *Intern. J. Appl. Radiat. Isot.* 1984; 35:359-364
19. Bratin K, Kissinger P, et. Al.. Determination of nitro aromatic, nitramine, and nitrate ester explosive compounds in explosive mixtures and gunshot residue by liquid chromatography and reductive electrochemical detection. *Anal Chim Acta.* 1981; 130(2):295–311.
20. Bravo H. Técnicas Comúnmente Empleadas en el Área Químico Forense. Asesor: Q. Rafael García Barrera. Cuautitlán Izcalli, Estado de México. 2002.
21. Brazeau J, Wong RK. Analysis of gunshot residues on human tissues and clothing by X-ray microfluorescence. *J Forensic Sci* 1997; 42(3): 424–8.
22. Brozek-Mucha Z. Examinations of various features of GSR collected from target in the dependence on the shooting distance. *Forensic Sci Int* 2003; 136(Suppl. 1):156.
23. Brozek-Mucha Z, Jankowicz A. Evaluation of the possibility of differentiation between various types of ammunition by means of GSR examination with SEM-EDX method. *Forensic Sci Int* 2001; 123(1):39–47.
24. Brozek-Mucha Z. Comparison of cartridge case and airborne GSR—a study of the elemental composition and morphology by means of SEM-EDX. *X-Ray Spectrometry* 2007; 36(6):398–407.
25. Burnett B. The form of gunshot residue is modified by target impact. *J Forensic Sci* 1989; 34(4):808–22.
26. Buscarons U. Análisis Inorgánico Cualitativo Sistemático (semimicro). 6ª ed. Martínez Roca S. A. Barcelona. 1973.
27. Cámara de Diputados del H. Congreso de la Unión. Secretaría General. Secretaría de Servicios Parlamentarios. Dirección General de Servicios de Documentación, Información y Análisis. Código Penal Federal, Nuevo Código Publicado en el Diario Oficial de la Federación el 14 de Agosto de 1931. Última reforma publicada DOF 24-10-2011, México.
28. Can M, Uner HB, Koc S, Tok M, Disbudak M. Determination of hand deposited gunshot residue obtained from shootings carried out with handgun cartridges produced by Turkish machinery and chemistry foundation using flameless atomic absorption spectrophotometer. *Forensic Sci Int* 2003; 136(Suppl. 1):147.
29. Capannesi G, Sedda F. Bullet identification: a case of a fatal hunting accident resolved by comparison of lead shot using instrumental neutron activation analysis. *J Forensic Sci* 1992; 37(2):657–62.



30. Cardinetti B, Ciampini C, D'Onofrio C, Orlando G, Gravina L, Ferrari F, et al. X-ray mapping technique: a preliminary study in discriminating gunshot residue particles from aggregates of environmental occupational origin. *Forensic Sci Int* 2004; 143(1):1–19.
31. Caro P. *Manual de Química Forense*. Buenos Aires: Ediciones La Rocca; 2004
32. Carreras LF, Palma LAM. Ejection patterns of shot residues made from 9mm Parabellum gun, 9mm short gun, .38 revolver and 7.62mm Cetme rifle. *Forensic Sci Int* 1998; 96(2–3):143–72.
33. Cascio O, Trettene M, Bortolotti F, Milana G, Tagliaro F. Analysis of organic components of smokeless gunpowders: high-performance liquid chromatography vs. micellar electrokinetic capillary chromatography. *Electrophoresis* 2004; 25(10–11):1543–7.
34. Centro de Investigación para el Desarrollo A. C. 8 Delitos primero. Índice delictivo
35. Chasteen T. Atomic Absorption Spectroscopy. [en línea] Department of Chemistry, Sam Houston State University, Huntsville, Texas. 2000 <<http://www.shusu.edu/~chemistry/primers/AAS.html>> [consulta: 18 oct 2007]
36. Clarke E. *Isolation and Identification of Drugs in Pharmaceuticals body fluids and postmortem material*. The Pharmaceutical Press. London. 1969.
37. Código Penal Federal del Estado de México, Publicada en la Gaceta del Gobierno el 5 de septiembre del 2007.
38. Collins P, Coumbaros J, Horsley G, Lynch B, Kirkbride KP, Skinner W. Glass-containing gunshot residue particles: a new type of highly characteristic particle. *J Forensic Sci* 2003; 48(3):538–53.
39. Comisión Interamericana para el control del abuso de drogas, CICAD, Organización Panamericana de la Salud, Organización Mundial de la Salud, Organización de los Estados Americanos. *Neurociencia del Consumo y Dependencia de Sustancias Psicoactivas*. E. U. A. 2005.
40. Connors K. *A textbook of Pharmaceutical Analysis*. 2<sup>nd</sup> ed. Jhon Willey and Sons. USA. 1975
41. Cooper R, Guileyardo JM, Stone IC, Hall V, Fletcher L. Primer residue deposited by handguns. *Am J Forensic Med Pathol* 1994; 15(4):325–7.
42. Coumbaros J, Kirkbride KP, Klass G, Skinner W. Characterization of 0.22 caliber rimfire gunshot residues by time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS): a preliminary study. *Forensic Sci Int* 2001; 119(1):72–81.
43. Craig. *Farmacología Médica*. Interamericana. 1985.
44. Criminalística en el Perú [Consulta Enero 2012] Disponible en: <http://comentariosdelacriminalisticaenelperu.blogspot.com/>
45. Cruz A. Se utilizan armas de fuego en 80 por ciento de delitos cometidos en el DF. *La Jornada*. Jueves 4 de Enero de 2007.

46. Curtis NJ. Isomer distribution of nitro derivatives of diphenylamine in gun propellants: nitrosamine chemistry. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 1990; 15(5):222–30.
47. Dahl LK. A simple and sensitive histochemical method for calcium. *Proc Soc Exp Biol Med* 1952; 80(3):474–9.
48. Dalby O, et. al. Analysis of gunshot residue and associated materials – a review. *J Forensic Sci* 2010; 55 (4): 924-943.
49. Davis TL. *The chemistry of powder and explosives*. New York, NY: Wiley, 1943.
50. Degaetano D, Siegel JA. Survey of gunshot residue analysis in forensic science laboratories. *J Forensic Sci* 1990; 35(5):1087–95.
51. Degaetano D, Siegel JA, Klomprens KL. A comparison of 3 techniques developed for sampling and analysis of gunshot residue by scanning electron-microscopy/energy dispersive X-ray analysis (SEMEDX). *J Forensic Sci* 1992; 37(1):281–300.
52. Douse JMF, Smith RN. Trace analysis of explosives and firearm discharge residues in the metropolitan police forensic science laboratory. *J Eng Mater* 1986; 4:169–86.
53. Druet L, Asselin M. A review of stability test methods for gun and mortar propellants, I: the chemistry of propellant ageing. *J Eng Mater* 1988; 6:27–43.
54. El hades correspondería al “Mist Fjord” [Consulta Enero 2012] Disponible en: <http://www.protohistoriageografica.cl/es/hades.htm>
55. Emergency Educational Institute, Heridas por Armas de Fuego, [Consulta Enero 2012] Disponible en: <http://emssolutionsint.blogspot.com/2011/01/heridas-por-armas-de-fuego.html>
56. *Encyclopedia of Forensic Sciences*, Jay A. Siegel, ed., Academic Press, 2000; p. 953-962.
57. Escobar M. Apoyo pericial en el laboratorio de Química Forense de la Procuraduría General de la República. (Servicio Social) Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM.
58. Espinoza EO, Thornton JI. Characterization of smokeless gunpowder by means of diphenylamine stabilizer and its nitrated derivatives. *Anal. Chim Acta* 1994; 288(1–2):57–69.
59. Facultad de ciencias químicas. Espectrometría de absorción atómica. Chihuahua: Universidad Autónoma de Chihuahua; 2003. Antología: Lectura No 9.
60. Famento Inc. History of Forensic Science. Henry Goddard. 2008 - 2009 [Consulta Enero 2012] Disponible en: <http://www.xtimeline.com/evt/view.aspx?id=455877>
61. Federación de Asociaciones de Criminólogos de España, Manual de balística, [Consulta Enero 2012] Disponible en <http://www2.criminologos.net/index.pl/home?func=viewSubmission&sid=198&wid=766>
62. Fernández R. *Elementos Básicos de Medicina Forense*. 8ª ed. México. 1998
63. Flynn J, Stoilovic M, Lennard C, Prior I, Kobus H. Evaluation of Xray microfluorescence spectrometry for the elemental analysis of firearm discharge residues. *Forensic Sci Int* 1998; 97:21–36.

64. Fojtasek L, Vacinova J, Kolar P, Kotrly M. Distribution of GSR particles in the surroundings of shooting pistol. *Forensic Sci Int* 2003; 132(2):99–105.
65. Fojtasek L, Kmjec T. Time periods of GSR particles deposition after discharge—final results. *Forensic Sci Int* 2005; 153(2–3):132–5.
66. Franco de Ambriz M. *Hematología Forense y otras Técnicas Serológicas*. 4ª ed. Porrúa. México. 2002
67. Fritz F. *Pruebas a la Gota en Análisis Inorgánico. El Manual Moderno*. México. 1978.
68. Gallardo M. Determinación del contenido de Plomo por Espectroscopia de Absorción Atómica en lápices labiales. 2008 UNAM, FESZ. Pág. 53-56
69. Garofano L, Capra M, Ferrari F, Bizzaro GP, Di Tullio D, Dell'Olio M, et al. Gunshot residue: further studies on particles of environmental and occupational origin. *Forensic Sci Int* 1999; 103(1):1–21.
70. Garret S. *Instrumental Analysis* [en línea] [consulta: 16 dic 2007] Disponible en <http://www.cem.msu.edu/~cem333/Week01.pdf>
71. Geoffrey D., *Criminalistics, Analytical Chemistry*, Vol. 47 No. 3, march 1975, p 318-329.
72. Gerard RV, McVicar MJ, Lindsay E, Randall ED, Smaglinski C, Harvey EA. Long-range deposition of gunshot residue and the mechanism of its transportation. *Scanning* 2006; 28(2):106–7.
73. Germani MS. Evaluation of instrumental parameters for automated scanning electron-microscopy / gunshot residue particle analysis. *J Forensic Sci* 1991; 36(2):331–42.
74. Gialamas DM, Rhodes EF, Sugarman LA. Officers, their weapons and their hands: an empirical study of GSR on the hands of non-shooting police officers. *J Forensic Sci*. 1995; 40(6):1086–9.
75. Gillespie, K.A. y Krisham S. S. Analysis of lead shot. -A comparison of analyses using atomic absorption spectrophotometry and neutron activation analysis. *Canada Soc. Forens. J*:1969 2:95-103
76. Gisbert C. *Medicina Legal y Toxicológica*. 5ª ed. Masson. 1998
77. Gisbert C. *Medicina Legal*. 13ª ed. Méndez Oteo Francisco Editor. México. 1982
78. González R, La Prueba Pericial, *Revista Jurídica* Año 5, No. 47, Oct-Dic 2005, 1-12.
79. Goth A. *Farmacología Médica. Principios y Conceptos*. 11ª ed. Mosby. 1984
80. Grágeda M. Aplicaciones de microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis de fractura de una aleación de Cu-10Al. Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Universidad de Chile.
81. Guinn, V.P. Fier S.R., Heye, C.L. and Jourdan, T.H. New studies in neutron activation analysis. *J. Radional. Nucl. Chem*. 1987. 114: 265-273
82. Guinn, V.P. NAA of bullet-lead evidence specimens in criminal cases. *J. Radional. Chem*. 1982. 72: 645-663
83. Guinn, V.P. The elemental comparison of bullet-lead evidence specimens. In: *Chemistry and Crime*. Gerber, S.M. De. American Chemical Society, Washington, D.C. 1983. pp. 64-77

84. Gunaratnam L, Himberg K. The identification of gunshot residue particles from lead-free Sintox ammunition. *J Forensic Sci* 1994; 39(2):532–6.
85. Guzmán P., Lozano M. *Elaboración de Materiales para la enseñanza y la investigación en Química Forense. (Servicio Social) Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM.*
86. Haney, M.A. and Gallagher, J.F. Differentiation of bullets by spark source mass spectrometry. *J. Forens. Sci.* 1973. 20: 484-500
87. Harris A. Analysis of primer residue from CCL Blazer (R) lead-free ammunition by scanning electron-microscopy energy dispersive X-ray. *J Forensic Sci* 1995;40(1):27–30.
88. Harrison HC, Gilroy R. Firearms discharge residues. *J Forensic Sci* 1959; 4(2):184–99.
89. Haswell, S. *Atomic Absorption Spectrometry. Theory, Design and Applications.* Elsevier, Amsterdam. 1991.
90. Havekost D. Análisis Comparativo del Plomo de proyectiles de armas de fuego utilizando las técnicas espectroscópicas nuclear y atómica [Consulta 12 Julio 2008, 20:30] Disponible en: <http://www.policia.gov.co/inicio/portal/unidades/egsan.nsf/paginas/ANALISISCOMPARATIVODELPLOMODEPROYECTILESDEARMASDEFUEGOUTILIZANDOLASTECHNICASESPECTROSCOPICASNUCLEARYATOMICA>
91. Havekost, DG, Peters, CA. Barium and Antimony Distributions on the Hands of Nonshooters. Special agent and chemist, respectively, Elemental and Metals Analysis Unit, FBI Laboratory, Washington, DC.
92. Hawley GG. *The condensed chemical dictionary*, 10th edn. New York, NY: Van Nostrand-Reinhold, 1981.
93. Heard BJ. *Handbook of firearms and forensic ballistics.* Chichester: John Wiley and Sons, 1997.
94. Hernández V. *Guía para la rápida identificación química de indicios recolectados en el lugar de los hechos.* UNAM, FESZ. 2008
95. Hopper KG, McCord BR. A comparison of smokeless powders and mixtures by capillary electrophoresis. *J Chromatogr A* 2005; 50(2):19.
96. Instituto Napoleónico México-Francia. *Crónicas del Consulado, Segunda Parte* [Consulta Enero 2012] Disponible en: <http://inmf.org/CeIpariapaisement.htm>
97. Jalanti T, Henchoz P, Gallusser A, Bonfanti MS. The persistence of gunshot residue on shooters' hands. *Sci Justice* 1999; 39(1):48–52.
98. Jane I, Brooks PG, Douse JMF, O'Callaghan KA, editors. *Detection of gunshot residues via analysis of their organic constituents. International symposium on the analysis and detection of explosives.* Washington, DC: U.S. Government Printing Office, 1983.
99. Jiménez R. *Materia de Toxicología Forense.* Porrúa, México. 1980.

100. Jungreis E. Spot Test Analysis Clinical, Environmental, Forensic and Geochemical Applications. New York: A Wiley Interscience Publication: 1985: 45-54
101. Kilty JW. Activity after shooting and its effects on the retention of primer residue. *J Forensic Sci* 1975; 20(2):219–30.
102. King RM. The work of the explosives and gunshot residue unit of the forensic science service (UK). In: Yinon J, editor. *Advances in the analysis and detection of explosives*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1993; 91–100.
103. Kirkbride KP, Klass G, Pigou PE. Application of solid-phase microextraction to the recovery of organic explosives. *J Forensic Sci* 1998; 43(1):76–81.
104. Knight B. *Medicina Forense de Simpson*. 2<sup>a</sup> ed. El Manual Moderno. México. 1999.
105. Koons RD, Havekost DG, Peters CA. Analysis of gunshot primer residue collection swabs using flameless atomic-absorption spectrophotometry; a reexamination of extraction and instrument procedures. *J Forensic Sci*. 1987; 32(4):846–65.
106. Koons RD. Flameless atomic-absorption spectrophotometric determination of antimony and barium in gunshot residue collection swabs—a collaborative study. *Crime Lab Dig* 1993; 20(1):19–23.
107. Koons RD, Havekost DG, Peters CA. Determination of barium in gunshot residue collection swabs using inductively coupled plasma-atomic emission-spectrometry. *J Forensic Sci* 1988; 33(1):35–41.
108. Koons RD. Analysis of gunshot primer residue collection swabs by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J Forensic Sci* 1998; 43(4):748–54.
109. Krishnan SS. Detection of gunshot residue on the hands by trace element analysis. *J Forensic Sci* 1977; 22(2):304–24.
110. Krishnan SS. Detection of gunshot residue on the hands by neutron activation and atomic absorption analysis. *J Forensic Sci* 1974; 19(4):789–97.
111. Krishnan SS. Firing distance determination by neutron activation analysis. *J Forensic Sci* 1967; 12(4):471–83.
112. Krishnan SS. Firing distance determination by atomic absorption spectrophotometry. *J Forensic Sci* 1974; 19(2):351–6.
113. Krishnan, S.S. "Detection of Gunshot Residue: Present Status" Richard Saferstein, ed. *Forensic Science Handbook*. (Prentice Hall: Englewood Cliffs, 1982) pp 572-591.
114. Krishnan S. Detection of Gunshot Residue on the Hands by Neutron Activation and Atomic Absorption Analysis. [en línea] Chemistry Section, The Centre of Forensic Sciences, Toronto, Ontario, Canada. 1974 [consulta: 12 jul 2008] Disponible en: <http://journalsip.astm.org/JOURNALS/FORENSIC/PAGES/JFS194740789.htm>.

115. Lajunen L. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and emission. Royal Society of Chemistry. Finland. 1992.
116. Laza D, Nys B, Kinder JD, Mesmaeker AKD, Moucheron C. Development of a quantitative LC-MS/MS method for the analysis of common propellant powder stabilizers in gunshot residue. *J Forensic Sci* 2007; 52(4):842–50.
117. Lebiedzki J, Johnson DL. Handguns and ammunitions indicators extracted from the GSR analysis. *J Forensic Sci* 2002; 47(3):483–93.
118. Leggett LS, Lott PF. Gunshot residue analysis via organic stabilizers and nitrocellulose. *Microchem J* 1989; 39(1):76–85.
119. Litter M. Compendio de Farmacología. El Ateneo. Argentina. 1992.
120. Lloyd JBF. Diphenylamine traces in hand swabs and clothing debris: cleanup and liquid chromatography with sequential oxidative and reductive electrochemical detection. *Anal Chem* 1987; 59(10):1401–4.
121. Lloyd JBF, King RM. One pot processing of swabs for organic explosives and firearm residue traces. *J Forensic Sci* 1990; 35(4):956–9.
122. Lloyd JBF. Liquid chromatography of firearm propellants traces. *J Eng Mater* 1986; 4:239–71.
123. López B., Salinas M. Gobierno, Justicia y Seguridad Pública. (Servicio Social) Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM.
124. Lukens, H.R. and Guinn, V.P. Comparison of bullet lead specimens by nondestructive neutron activation analysis. *J. Forens. Sci.* 1971; 16: 301-308
125. Lukens, H.R. Schlesinger, H.L., Guinn, V.P. y Hackleeman, R.P. Forensic neutron activation analysis of bullet-lead specimens. U.S. Atomic Energy Commission Report GA-10141 1970; 48p
126. Luna R. Fundamentos de Química Analítica. Limusa S. A., México. 1986.
127. Ma G., Wilson G. Flame Atomic Absorption Spectrometry. [en línea] 1997 [consulta: 16 dic 2007] Disponible en: <http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/aa/aa.html>
128. MacCrehan WA, Patierno ER, Duewer DL, Reardon MR. Investigating the effect of changing ammunition on the composition of organic additives in gunshot residue (OGSR). *J Forensic Sci* 2001; 46(1):57–62.
129. MacCrehan WA, Smith KD, Rowe WF. Sampling protocols for the detection of smokeless powder residues using capillary electrophoresis. *J Forensic Sci* 1998; 43(1):119–24.
130. MacCrehan WA, Layman MJ, Secl JD. Hair combing to collect organic gunshot residues (OGSR). *Forensic Sci Int* 2003; 135(2):167–73.
131. MacCrehan WA, Reardon MR, Duewer DL. Associating gunpowder and residues from commercial ammunition using compositional analysis. *J Forensic Sci* 2002; 47(2):260–6.

132. Mahoney CM, Gillen G, Fahey AJ. Characterization of gunpowder samples using time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOFSIMS). *Forensic Sci Int* 2006; 158(1):39–51.
133. Maloney RS, Thornton JI. Color tests for diphenylamine stabilizer and related compounds in smokeless gunpowder. *J Forensic Sci* 1982; 27(2):318–29.
134. Manoslava J. Detección de indicios o evidencias; características de las faltas del código penal [en línea]. 1997 [consulta: 19 nov 2008] Disponible en: <http://www.monografias.com/trabajos40/deteccion-evidencias/deteccion-evidencias.shtml>
135. Manual; Optimización del horno de grafito; Laboratorio de Absorción Atómica # 1
136. Martínez C. Evaluación de los Métodos Químicos usados para determinar la mano de disparo. UNAM, FESZ. 2007.
137. Martínez H. Servicio Social en el Laboratorio de Química Forense de la Delegación de Servicios Periciales en Ecatepec, Estado de México. (Servicio Social) Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM.
138. Martínez J. Reporte de Servicio Social realizado en la Procuraduría General de Justicia del Distrito Federal. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. UNAM. 2007.
139. Martínez M. Medicina Legal. 16ª ed. Méndez Editores. México. 1991.
140. Martínez N. Estudio de las variables que afectan la prueba de Rodizonato de sodio. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza. UNAM. 2010. pág. 12 - 42.
141. Martiny A, Campos APC, Sader MS, Pinto MAL. SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition. *Forensic Sci Int* 2008; 177(1):e9–e17.
142. Mastruko V. Detection of GSR particles on clothing of suspects. *Forensic Sci Int* 2003; 136(Suppl. 1):153–4.
143. Mathis JA, McCord BR. Gradient reverse-phase liquid chromatographic-electrospray ionization mass spectrometric method for the comparison of smokeless powders. *J Chromatogr A* 2003; 988:107–16.
144. Mc Kenzie S. Hematología Clínica. 2ª ed. El Manual Moderno. México. 2007.
145. Mejia R. Why we cannot rely on firearm forensics. *New Sci* 2005 (2527):6.
146. Meng HH, Caddy B. Gunshot residue analysis—a review. *J Forensic Sci* 1997; 42(4):553–70.
147. Meng H, Caddy B. Fluorescence detection of ethyl centralite in gunshot residue. *J Forensic Sci* 1994; 39(5):1215–26.
148. Midkiff, C.R. "Analytical Methods for the Detection of Firearms Residues" Mat H. Ho, ed. *Analytical Methods in Forensic Chemistry*. (Ellis Horwood: New York, 1990) pp 390- 404.
149. Miyauchi H, Kumihashi M, Shibayama T. The contribution of trace elements from smokeless powder to post firing residues. *J Forensic Sci* 1998; 43(1):90–6.
150. Montoya C. Toxicología Clínica. 3ª ed. Méndez Editores. 2002

151. Morales EB, Vazquez ALR. Simultaneous determination of inorganic and organic gunshot residues by capillary electrophoresis. *J Chromatogr A* 2004; 1061(2):225–33.
152. Moreno G., *Balística forense*, 11a. edición.; Distrito Federal, México: Editorial Porrúa, S.A., 1976. 228 Págs.
153. Moreno R., *Los indicios biológicos del delito*, INACIPE, México 2000.
154. Morgado R. *Sistema de Servicio Social de Pasantes de la Procuraduría General de Justicia del Distrito Federal. (Servicio Social) Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM.* 2005.
155. Mosher PV, McVicar MJ, Randall ED, Sild ED. Gunshot residue—similar particles produced by fireworks. *Can Soc Forensic Sci J* 1998; 31(3):157–68.
156. Mota A. *Apoyo pericial en la Procuraduría de la República. Determinación de sustancias psicotrópicas consideradas por la Ley General de Salud como nocivas para el ser humano. (Servicio Social) Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM.*
157. Murdock J. The collection of gunshot discharge residues. *AFTE Journal* 1984; 16(3):136–41.
158. Mycek M. *Farmacología*. 2ª ed. Mc Graw Hill, México. 2004.
159. Needham J. Chinese Gunpowder Formula. Joseph Needham's book *Science and Civilization in China: Vol. 5, Part 7*, pág. 119.
160. Nesbitt RS, Wessel JE, Wolten GM, Jones PF. Evaluation of a photoluminescence technique for the detection of gunshot residue. *J Forensic Sci* 1977; 22(2):288–303.
161. Niewohner L, Wenz HW. Applications of focused ion beam systems in gunshot residue investigation. *J Forensic Sci* 1999; 44(1):105–9.
162. Northrop DM. Gunshot residue analysis by micellar electrokinetic capillary electrophoresis: assessment for application to casework. Part I. *J Forensic Sci* 2001; 46(3):549–59.
163. Northrop DM. Gunshot residue analysis by micellar electrokinetic capillary electrophoresis: assessment for application to casework. Part II. *J Forensic Sci* 2001; 46(3):560–72.
164. *Nuevo Código Penal Federal para el Distrito Federal, México, Editorial SISTA, 2003.*
165. O'Neill S. Gunshot particle that helped to convict Jill Dando's murderer 'should be discounted'. *Times Online* 2007, November 6 2007.
166. Oommen Z, Pierce SM. Lead-free primer residues: a qualitative characterization of Winchester WinClean (TM), Remington UMC Lead-Less (TM), Federal BallisticClean (TM), and Speer Lawman CleanFire (TM) handgun ammunition. *J Forensic Sci* 2006; 51(3):509–19.
167. Origen de las armas de fuego [Consulta Enero 2012] Disponible en: [http://leal0rip4.110mb.com/paginas/enlace6\\_2.html](http://leal0rip4.110mb.com/paginas/enlace6_2.html)



168. Peele, E.R., Havekost, D.G., Peters, C.A., Riley, J.P: and Halberstam, R.C. Proceedings of the International Symposium on the Forensic Aspects of Trace Evidence, FBI Academy. Quantico, Virginia. 1991. Pp. 57-68
169. Pérez E, Harp F, Hernández P, Mayoral G. Métodos para detectar restos de disparos de armas de fuego. LAB-acta. 2006; 18: 25-28.
170. Perkin Elmer AAS SimAA 6000. Zeeman graphite furnace THGA [en línea] [consulta: 12 jul 08] Disponible en <http://www.labx.com/v2/spiderdealer2/vistaSearchDetails.cfm?LVid=4578715>
171. Perkin Elmer SIMAA 6000 Simultaneous Multi-Element Atomic Absorption Spectrophotometer [en línea] [consulta: 16 dic 2007] Disponible en: [http://www.inxs-inc.com/cgi-bin/menu.cgi?a=view\\_prod&id=13442](http://www.inxs-inc.com/cgi-bin/menu.cgi?a=view_prod&id=13442)
172. Peters, C.A., Havekost, D.G. and Koons, R.D. Multielement analysis of bullet lead by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Crime Laboratory Digest. 1988. 15: 33-38
173. Pettersson S. What conclusions can be drawn from the presence of gunshot residues. Forensic Sci Int 2003; 136(Suppl. 1):158.
174. Pillay KKS, Jester WA, Fox HA. New method for the collection and analysis of gunshot residues as forensic evidence. J Forensic Sci 1974; 19(4):768–83.
175. Plascencia R. Teoría del delito. 3ª reimp. 2004.
176. Povey De, Coleman K, Kaiza P, Hoare J, Jansson J. Homicides, firearm offences and intimate violence 2006 / 07 (supplementary volume 2 to crime in England and Wales), 3rd edn. London: Home Office Statistical Bulletin, 2008.
177. Procuraduría General de Justicia del Distrito Federal. Manual de Métodos y Técnicas Empleadas en Servicios Periciales. México. 1996.
178. Pun K, Gallusser A. Macroscopic observation of the morphological characteristics of the ammunition gunpowder. Forensic Sci Int 2008; 175:179–85.
179. Purizaca W. La escena del hecho. Universidad Alas Peruanas, Perú. 2006.
180. Ramírez C., Frada E. Técnicas Químicas Hematológicas y Bioquímico Legales utilizadas con mayor frecuencia en el laboratorio de criminalística. Reporte Técnico Científico. (TESIS) Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí. 1982.
181. Ravreby M. Analysis of long range bullet entrance holes by atomic absorption spectrophotometry and scanning electron microscopy. J Forensic Sci 1982; 27(1):92–112.
182. Reardon MR, MacCrehan WA. Developing a quantitative extraction technique for determining the organic additives in smokeless handgun powder. J Forensic Sci 2001; 46(4):802–7.
183. Reardon MR, MacCrehan WA, Rowe WF. Comparing the additive composition of smokeless gunpowder and its handgun-fired residues. J Forensic Sci 2000; 45(6):1232–8.

184. Reed GE, McGuire PJ, Boehm A. Analysis of gunshot residue test results in 112 suicides. *J Forensic Sci* 1990; 35(1):62–8.
185. Reis E, Sarkis J, Neto O, Rodríguez C, Kakazu M, Viebig S. A New Method for Collection and Identification of Gunshot Residues from the Hands of Shooters. *J. Forensic Sci* 2003; 48: 1269-1273.
186. Reis E, Sarkis J, Rodríguez C. Identificação de resíduos de disparos de armas de fogo por meio da técnica de espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo. *Quim. Nova* 2004; 27: 409 – 413.
187. Reynolds, R. *Atomic Absorption Spectroscopy*. New York: Barnes & Noble Inc. 1970.
188. Robinson J. W. *Atomic Spectroscopy*. Marcel Dekker Inc. USA. 1996.
189. Rocha E. Principios básicos de espectroscopía. Editorial UACH. México, 2000; pág 123-203
190. Rocha J. Manual básico de Introducción a la Criminalística. FES Zaragoza, UNAM. 2008; pág. 6-8.
191. Rojas N. *Medicina Legal Judicial*. 2ª ed. JIMS. Barcelona. 1980.
192. Romolo FS, Margot P. Identification of gunshot residue: a critical review. *Forensic Sci Int* 2001; 119(2):195-211.
193. Romolo FS, Trettene M, Bortolotti F, Schutz F, Tagliaro F. Rapid, selective and quantitative determination of nitrite and nitrate ions with capillary electrophoresis: a new screening tool for gunshot residue detection. *Forensic Sci Int* 2003; 136:147.
194. Royal Society of Chemistry. Atomic absorption spectrometry. [en línea] [consulta: 16 dic 2007] Disponible en: [http://www.chemsoc.org/pdf/LearnNet/rsc/AA\\_txt.pdf](http://www.chemsoc.org/pdf/LearnNet/rsc/AA_txt.pdf)
195. Ruch RR, Buchanan VP, Guinn VP, Bellanca SC, Pinker RH. Neutron activation analysis in scientific crime detection. *J Forensic Sci* 1964; 9:119–32.
196. Rudzitis E, Kopina M, Wahlgren M. Optimization of firearm residue detection by neutron activation analysis. *J Forensic Sci* 1973; 18(2):93– 100.
197. Rudzitis E, Wahlgren M. Firearm residue detection by instrumental neutron activation analysis. *J Forensic Sci* 1975; 20(1):119–24.
198. Rudzitis, E. Analysis of the Results of Gunshot Residue Detection in Case Work Forensic scientist, Lemont, Ill.
199. Saferstein, Richard. *Criminalistics: An Introduction to Forensic Science*, 7th edition, Prentice Hall: Englewood Cliffs, 2001; pp 435-438.
200. Saferstein R. *Criminalistics. An introduction to forensic science*. 6<sup>th</sup> ed. Prentice Hall: 1988; 66, 171, 285.
201. Sánchez J. Evaluación del nivel de Plomo y Cadmio en Árnica y Gordolobo de diferentes especies. (Servicio Social) Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM.

202. Sarkis JES, Neto ON, Viebig S, Durrant SF. Measurements of gunshot residues by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry— further studies with pistols. *Forensic Sci Int* 2007; 172(1):63–6.
203. Schelmer G., Radzuik B. *Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. A laboratory guide.* Birkhäuser Verlag. Berlin. 1999.
204. Schlesinger HL, Lukens HR, Guinn VP, Hackleman RP, Korts R. Special report on gunshot residue measures by neutron activation analysis. San Diego, CA: Gulf General Atomic Inc, US atomic energy commission, 1990.
205. Schrenk, W. *Analytical Atomic Spectroscopy.* New York: Plenum Press. 1975.
206. Schwartz RH, Zona CA. A recovery method for airborne gunshot residue retained in human nasal mucus. *J Forensic Sci* 1995; 40(4):659–61.
207. Schwarzpulver (Blackpowder) [Consulta Enero 2012] Diponible en: [http://www.feuerwerk.net/wiki/Berthold\\_Schwarz](http://www.feuerwerk.net/wiki/Berthold_Schwarz)
208. Schwoeble AJ, Harrison LG. A study of gunshot residue particle air suspension to deposition time following discharge of a weapon. *Scanning* 2006; 28(2):107.
209. Schwoeble AJ, Exline DL. *Current methods in forensic gunshot residue analysis.* Boca Raton, FL: CRC Press, 2000.
210. Secretaría de Salud. Norma Oficial Mexicana NOM-199-SSA1-2000, Salud ambiental. Niveles de Plomo en sangre y acciones como criterios para proteger la salud de la población expuesta no ocupacionalmente.
211. SEM/ MPA Firearms discharge residues. London, UK: Metropolitan Police Forensic Science Laboratory; 1980.
212. Shaffer DK, Yi K. A comparison of particle transfer efficiencies of two collection methods for the identification of gunshot residue on fabric surfaces using scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometry. *Scanning* 1999; 21(2):99–100.
213. Sild EH, Pausak S. Forensic applications of SEM/EDX. *Scan Electron Microsc* 1979; 2:185–92.
214. Singer RL, Davis D, Houck MM. A survey of gunshot residue analysis methods. *J Forensic Sci* 1996; 41(2):195–8.
215. Skoog J. *Principios de análisis instrumental.* 5ª ed. Editorial McGraw Hill; 2008. pág. 219-239
216. Sneddon J. Atomic absorption spectrometry. En: Settle F, editor. *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry.* 3th ed. Florida: Prentice Hall; 1997. p. 373-393.
217. Sosa J. *Manual de Criminalística.* Tomo 1. Ediciones Ciencia y Tecnología. México. 1987.
218. Speers SJ, Doolan K, McQuillan J, Wallace JS. Evaluation of improved methods for the recovery and detection of organic and inorganic cartridge discharge residues. *J Chromatogr A* 1994; 674(1–2):319–27.

219. Stable Isotope/Soil Biology Laboratory. Metals Analysis by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry. [en línea] 1997. <<http://www.uga.edu/~sisbl/aaspec.html>> [consulta: 13 nov 2007]
220. Steffen S, Otto M, Niewoehner L, Barth M, Brozek-Mucha Z, Blegstraaten J, et al. Chemometric classification of gunshot residues based on energy dispersive X-ray microanalysis and inductively coupled plasma analysis with mass-spectrometric detection. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 2007; 62(9):1028–36.
221. Steinburg M, Leist Y, Goldschmidt P, Tassa M. Spectrophotometric determination of nitrites in gunpowder residues on shooters' hands. *J Forensic Sci* 1984; 29(2):464–70.
222. Stone Jr, IC, Petty, CS Examination of Gunshot Residues Chief, Physical Evidence Section, Southwestern Institute of Forensic Sciences, Dallas, Texas.
223. Téllez N. Medicina forense: manual integrado. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia; 2002.
224. The Shared Research Instrumentation Facility. Atomic Absorption Spectroscopy [en línea] 1998 [consulta: 27 dic 2007] Disponible en: <http://www.gmu.edu/departments/SRIF/tutorial/aas/aas.htm>
225. Thompson RQ, Fetterolf DDD, Miller ML, Mothershead II RF. Aqueous recovery from cotton swabs of organic explosives residue followed by solid phase extraction. *J Forensic Sci* 1999; 44(4):795–804.
226. Tong Y, Wei ZP, Yang CD, Yu JY, Zhang XR, Yang SJ, et al. Determination of diphenylamine stabilizer and its nitrated derivatives in smokeless gunpowder using a tandem MS method. *Analyst* 2001; 126(4):480–4.
227. Torre C, Mattutino G. Gunshot residue from lead-free ammunition: inorganic vs. organic analytical techniques. *Forensic Sci Int* 2003; 136(Suppl. 1):150–1.
228. Torre C, Mattutino G, Vasino V, Robino C. Brake linings: a source of non-GSR particles containing lead, barium, and antimony. *J Forensic Sci* 2002; 47(3):494–504.
229. Tschirhart DL, Noguchi TT, Klatt EC. A simple histochemical technique for the identification of gunshot residue. *J Forensic Sci* 1991; 36(2):543–7.
230. Tugcu H, Yorulmaz C, Karslioglu Y, Uner HB, Koc S, Ozdemir C, et al. Image analysis as an adjunct to sodium rhodizonate test in the evaluation of gunshot residues—an experimental study. *Am J Forensic Med Pathol* 2006; 27(4):296–9.
231. Twibell JD, Home JM, Smalldon KW, Higgs DG, Hayes TS. Assessment of solvents for the recovery of nitroglycerine from the hands using cotton swabs. *J Forensic Sci* 1982; 27(4):792–800.
232. U. S. Environmental Protection Agency. Metals (atomic absorption methods). In *methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*, EPA-600/4-79-020. U.S.E.P.A., Cincinnati, Ohio, USA: 1983. 55-72.
233. Varetto L. The use of plasma ashing on sample for detection of gunshot residues with scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray analysis (SEM/EDXA). *J Forensic Sci* 1990; 35(4):964–70.

234. Vargas A. *Medicina Legal*. Trillas. México. 1998.
235. Varma, A. *Handbook of Atomic Absorption Analysis*. Vol. I. CRC Press, Boca Raton. 1985.
236. Vinokurov A, Zeichner A, Glattstein B, Koffman A, Levin N, Rosengarten A. Machine washing or brushing of clothing and its influence on shooting distance estimation. *J Forensic Sci* 2001; 46(4):928–33.
237. Walker JT. Bullet holes and chemical residues in shooting cases. *J Crim Law Criminol* 1940; 31:497–521.
238. Wallace JS, McQuillan J. Discharge residues from cartridge-operated industrial tools. *Sci Justice* 1984; 24(5):495–508.
239. Wallace JS. Chemical aspects of firearm ammunition. *AFTE Journal* 1990; 22(4):364–89.
240. Wallace JS, Keely RH. A method for preparing firearms residue samples for scanning electron microscopy. *Scan Electron Microsc* 1979; 2:179–84.
241. Wang K. Determination of Antimony, Barium and Lead in Gunshot Residues using the Varian 810-MS. Varian INC. Application Note 00406. [Consulta Diciembre 2010] Disponible en: [www.varianinc.com](http://www.varianinc.com).
242. Ward DC. Gunshot residue collection for scanning electron-microscopy. *Scan Electron Microsc* 1982; 3:1031-6.
243. Warlow TA. *Firearms, the laws and forensic ballistics*. United Kingdom: Routledge, 1996.
244. White RS, Owens AD. Automation of gunshot residue detection and analysis by scanning electron microscopy/energy dispersive- X-ray analysis (SEM EDX). *J Forensic Sci* 1987; 32(6):1595–603.
245. White P. *Crime Scene to Court the Essentials of Forensic Science*. Washington: The Royal Society of Chemistry; 1998: 52-54, 186-209.
246. Wolten GM, Nesbitt RS, Calloway AR, Loper GL. Particle analysis for the detection of gunshot residue. II: occupational and environmental particles. *J Forensic Sci* 1979; 24(2):423–30.
247. Wolten GM, Nesbitt RS, Calloway AR. Particle analysis for the detection of gunshot residues. III: case record. *J Forensic Sci* 1979; 24(4):864–9.
248. Wolten GM, Nesbitt RS, Calloway AR, Loper GL, Jones PF. Final report on particle analysis for gunshot residue detection, report ATR- 77(7915). Segundo, CA: The Aerospace Corp, 1977.
249. Wolten GM, Nesbitt RS. On the mechanism of gunshot residue particle formation. *J Forensic Sci* 1980; 25(3):533–45.
250. Wolten GM, Nesbitt RS, Calloway AR, Loper GL, Jones PF. Particle analysis for the detection of gunshot residue. I. Scanning electron microscopy energy dispersive X-ray characterization of hand deposits from firing. *J Forensic Sci* 1979; 24(2):409–22.
251. Wrobel HA, Millar JJ, Kijek M. Comparison of properties of adhesive tapes, tabs, and liquids used for the collection of gunshot residue and other trace materials for SEM analysis. *J Forensic Sci* 1998; 43(1):178–81.

252. Xu X, van de Craats AM, de Bruyn PCAM. Highly sensitive screening method for nitroaromatic, nitramine and nitric ester explosives by high performance liquid chromatography-atomic pressure ionization-mass spectrometry (HPLC-API-MS) in forensic applications. *J Forensic Sci* 2004; 49(6):1–10.
253. Zeichner A, Levin N. More on the uniqueness of gunshot residue (GSR) particles. *J Forensic Sci* 1997; 42(6):1027–8.
254. Zeichner A, Levin N, Springer E. Gunshot residue particles formed by using different types of ammunition in the same firearm. *J Forensic Sci* 1991; 36(4):1020–6.
255. Zeichner A, Levin N. Collection efficiency of gunshot residue (GSR) particles from hair and hands using double-side adhesive tape. *J Forensic Sci* 1993; 38(3):571–84.
256. Zeichner A, Foner HA, Dvorachek M, Bergman P, Levin N. Concentration techniques for the detection of gunshot residue by scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray analysis. *J Forensic Sci* 1989; 34:312–20.
257. Zeichner A, Eldar B. A novel method for extraction and analysis of gunpowder residues on double-side adhesive coated stubs. *J Forensic Sci* 2004; 49(6):1–13.
258. Zeichner A. Is there a real danger of concealing gunshot residue (GSR) particles by skin debris using the tape-lift method for sampling GSR from hands. *J Forensic Sci* 2001; 46(6):1447–55.
259. Zeichner A, Eldar B, Glattstein B, Koffman A, Tamiri T, Muller D. Vacuum collection of gunpowder residues from clothing worn by shooting suspects, and their analysis by GC/TEA, IMS, and GC/MS. *J Forensic Sci* 2003; 48(5):961–72.
260. Zeichner A, Levin N. Casework experience of GSR detection in Israel, on samples from hands, hair, and clothing using an autosearch SEM/EDX system. *J Forensic Sci* 1995; 40(6):1082–5.
261. Zeichner A, Ehrlich S, Shoshani E, Halicz L. Application of lead isotope analysis in shooting incident investigations. *Forensic Sci Int* 2006; 158(1):52–64.
262. Zitrin S. Post explosion analysis of explosives by mass spectrometric methods. *J Eng Mater* 1986; 4:199–214.