CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La inseguridad que se vive hoy en día es un fenómeno social de características muy complejas. Desde tiempos remotos el hombre se vió seducido por la idea de arrojar proyectiles que le facilitaran la caza de animales, o bien para herir o matar a otros hombres en caso de guerra; por lo que se ha empeñado en construir artefactos cada vez más eficientes para lograr esos objetivos.

Las armas de fuego son una consecuencia aplicada del invento de la pólvora; su desarrollo está íntimamente ligado a su invención. [1]

La presencia de armas en el mundo ha cambiado la naturaleza de la violencia. Sin embargo, el impacto de ésta varía dependiendo del nivel cultural y del progreso social de cada entidad, y puede tomar diferentes formas en distintas sociedades. Así entonces, tensiones entre los pueblos se transforman en guerras; conflictos comunes (como discusiones o problemas de tránsito) culminan en tragedias. [2]

Factores sociales como el desempleo, la pobreza en México, la falta de educación, entre otros, aunados a la intolerancia, el uso y tráfico de drogas, el alcohol y la creciente ola de violencia en el mundo, llevan a muchas personas comunes y corrientes a cometer delitos. Por tanto, no es extraño que un sector de la población posea y porte armas de fuego legalmente motivados por la inseguridad; y otro sector más numeroso las posea de forma ilegal, con razones muy lejanas a únicamente su protección personal o deporte. Las armas constituyen entonces una opción a utilizar frente a la violencia en el país; sin embargo, su adquisición de modo legal no es sencilla lo que incrementa el tráfico ilegal de las mismas.

En México, las estadísticas de la PGR muestran que en el año 2002, los delitos relacionados a violaciones a la Ley Federal contra las Armas de Fuego y Explosivos, ocuparon el segundo lugar a nivel nacional en incidencias delictivas, superado únicamente por los delitos contra la salud, Figura 1.

Figura 1. Incidencia delictiva nacional 2002, PGR.

En el 2003, en el estado de Nuevo León se registraron en la dirección de Servicios Periciales de la PGJ 158 homicidios, 65 de los cuales estuvieron relacionados a armas de fuego; 214 suicidios, 25 provocados con arma de fuego. [3]

En los Estados Unidos, en 1993, ocurrieron 39,595 muertes relacionadas con armas de fuego. De éstas:

- 18,940 fueron suicidios
- 18,571 fueron homicidios
- 1,521 fueron víctimas ajenas a tiroteos
- 563 fueron víctimas sin razón aparente.

Las armas de fuego son un medio frecuentemente usado en enfrentamientos policíacos con delincuentes. En 1995 en Estados Unidos el 82 % de los homicidios fueron cometidos con armas de fuego.[4,5]

1.1. Armas de Fuego

Las armas de fuego son instrumentos de dimensiones y formas diversas, destinados a lanzar violentamente ciertos proyectiles, mediante el aprovechamiento de la fuerza expansiva de los gases que son desprendidos de forma instantánea, en el momento de la ignición de sustancias explosivas en un espacio confinado. Conservan el nombre genérico de armas de fuego debido a que en los modelos primitivos, los disparos iban acompañados de la salida de una llamarada en la boca del arma. [6,7]

1.1.1 Clasificación según la longitud del cañón

1.1.1.1. Armas de fuego cortas

Comprenden las variedades de: revólveres, pistolas automáticas y pistolas ametralladoras.

1.1.1.2. Armas de fuego largas

Comprenden las siguientes variedades: escopetas de caza, fusiles, carabinas, fusiles ametralladoras y subfusil o metralleta.

Desde el punto de vista de la investigación criminalística, las armas de fuego más usadas por los delincuentes son las de cañón corto, fundamentalmente revólveres y pistolas. [6,7]

1.2. Descripción

1.2.1. Revólver

El revólver es un arma corta, de proyectil único, compuesta de: un cañón, un cilindro con alvéolos para ubicar la carga que giran juntamente con la acción del disparador, un mecanismo de percusión y una armadura que sirve de sostén a todas las piezas, Figura 2.

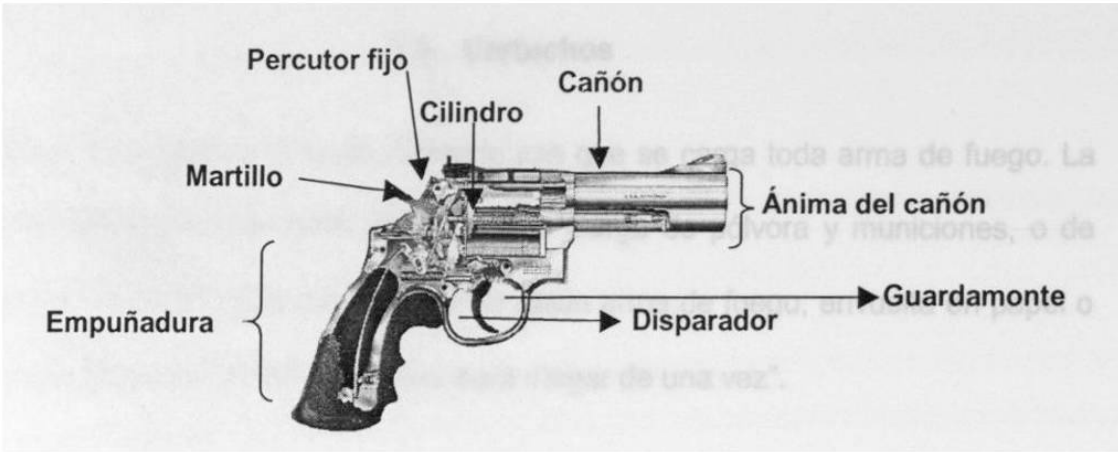

Figura 2. Partes principales del revólver.

1.2.2. Pistola

La pistola es un arma corta compuesta de las siguientes piezas: armadura, corredera, cañón, extractor, botador, cargador y empuñadura, Figura 3.

Se pueden dividir a su vez en: no automáticas, semiautomáticas y automáticas. La diferencia consiste en que las últimas pueden disparar ráfagas de proyectiles mientras se comprime el disparador.

Figura 3. Partes principales de la pistola.

1.3. Cartuchos

Se entiende por cartucho la pieza completa con que se carga toda arma de fuego. La Real Academia de la Lengua lo define como: "Carga de pólvora y municiones, o de pólvora sola, correspondiente a cada tiro de algún arma de fuego, envuelta en papel o lienzo, o encerrada en un tubo metálico, para cargar de una vez".

Usualmente se reserva el nombre de cartucho para proyectiles múltiples. En cambio, se usa el nombre de casquillo para designar al proyectil único o bala. [6,7]

1.3.1. Componentes de los cartuchos

En términos generales, el cartucho está compuesto de: vaina o casquete, cápsula fulminante y proyectil o bala, Figura 4.

- Vaina o casquete: están generalmente confeccionadas de cobre (70 %) y zinc (30 %) y algunas veces de acero o aluminio; aloja y contiene a los demás elementos del cartucho. Existen tres formas generales de vainas: cilíndrica, abotellada y cónica. La mayor parte de los cartuchos para pistola son cilíndricos.

- Cápsula fulminante o estopín: contiene en su interior el explosivo destinado a dar fuego a la carga de proyección. Explota por percusión.

- Proyectil: es generalmente metálico, varía de forma, dimensiones y peso, según el arma que lo dispara y la fábrica que lo produce.

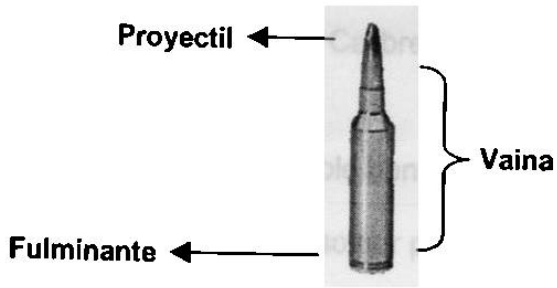

Figura 4. Diagrama de partes del cartucho.

La variedad de cartuchos depende de los múltiples tipos de arma y de las modalidades propias de fabricación que tiene cada industria. La forma y las dimensiones nos indican el tipo de cartucho, de dónde proviene y el calibre del arma de la cuál salió disparado.

El calibre del proyectil se mide en fracciones de pulgada o en milímetros según su procedencia. Este número corresponde al diámetro del cañón medido entre dos campos opuestos; además a cada tipo de proyectil le corresponde un peso determinado. [8]

Ejemplos:

Calibre 0.22" LR

Es el calibre más popular de tiro deportivo, mortal en puntos vitales; sin embargo, su casi inexistente poder de parada lo hacen poco recomendable para defensa.

Calibre 9 mm

Posiblemente el más extendido en el mundo debido a su uso por parte de fuerzas policiales.

Calibre 0.45"

Es uno de los calibres más potentes de arma corta, capaz de detener a un individuo de un solo disparo.

La mezcla detonante de los cartuchos está formada por cuatro componentes básicos: el explosivo iniciador, un agente oxidante, el combustible y el estabilizador, por lo que cada componente contribuye a la formación de Residuos Inorgánicos de Disparos de Arma de Fuego (RIDAF).

Explosión: se define como una reacción química muy rápida, acompañada de una repentina liberación de gran cantidad de energía térmica y la simultánea formación de un gran volumen de productos gaseosos. [9]

1.4. Caracteristicas de los explosivos

1.4.1. Según la velocidad de la reacción explosiva, se distinguen los siguientes tipos de explosivos:

- Iniciadores o detonadores: son muy sensibles a las acciones externas; el más característico es el fulminato de mercurio. Detonan, que es la forma más rápida de explosión.
- Multiplicadores: como la tetralita y la pentrita. Explotan.
- Rompedores: como el trinitrotolueno (TNT), el ácido pícrico, la nitroglicerina (NG), entre otros. Explotan.
- Propulsores (explosivos balísticos o pólvoras) empleados para lanzar proyectiles. Los más típicos son la clásica pólvora negra y la pólvora sin humo (nitrocelulosa). Deflagran: deflagrar es la forma más lenta de explotar. La velocidad de deflagración de las pólvoras se modifica convenientemente al variar el tamaño del grano, la forma y la proporción de los aditivos.

Los explosivos utilizados en la propulsión de proyectiles para las armas de fuego son los conocidos como "pólvora sin humo". El término "pólvora sin humo" no es un término literal, ya que ningún explosivo está libre de generar humo en el momento de la explosión; sin embargo, tomaron ese nombre debido a que la nube que ellos generan produce menos humo que la pólvora legítima. [1]

La fuerza explosiva de la pólvora debe a que al entrar en combustión un mol de ésta, produce seis moles de gas; si esta reacción ocurre dentro de un pequeño espacio cerrado, la brusca expansión de los gases puede servir como medio para arrojar un proyectil con gran fuerza y velocidad en una dirección específica.

Las pólvoras modernas son versiones refinadas de la fórmula primitiva, en la que la composición química ha sido alterada para provocar una mayor expansión, mediante el uso de la menor cantidad de pólvora y dejando el menor residuo posible.[10]

1.4.2. Explosivos balísticos de nuestro interés:

1.4.2.1 Pólvora

La pólvora negra fue inventada por los chinos; está compuesta por un 8-15 % de azufre el cuál facilita la propagación de la combustión, 10-15 % de carbón que es el combustible base y 73-77 % de salitre (nitrato de potasio) oxidante fuerte que tiene como función aportar el oxígeno para la combustión; los tres componentes están reducidos a polvo, de ahí su nombre (polvo-ra). [1]

1.4.2.2. Pólvoras sin humo

Las pólvoras gelatinizadas con "poco humo" (pólvoras coloidales) han sustituido a la antigua pólvora negra, a causa de su mayor potencia balística y su combustión casi sin residuo. La primera pólvora sin humo fue algodón pólvora pura, cuya tendencia a la explosión pudo ser disminuida a tal grado, que se convirtió en una sustancia de combustión lenta, sin alteración en la composición química. Esta transformación se consiguió mediante gelatinización. En los primeros años de la fabricación de pólvora sin humo hubo problemas por descomposición y desestabilización de la misma, debidas a la formación de vapores nitrosos durante su almacenamiento, que por calor conducían a la ignición y finalmente a la explosión espontánea. En 1889, Nobel

desarrolló un agente estabilizador que hoy en día se sigue empleando: la difenilamina (C_6H_5-NH-C_6H_5).

Actualmente las pólvoras sin humo son las más comúnmente utilizadas, ya que ofrecen mayores ventajas tanto para la efectividad en el tiro, como para la conservación de las armas. De ellas las más comunes son la M y la T, cuyas fórmulas son:

Pólvora M	**Pólvora T**
Nitrocelulosa 71 %	Nitrocelulosa 98 %
Nitrato de bario 20 %	Difenilamina 2 %
Nitrato de potasio 5 %	
Alcanfor 3 %	
Gelosa 1 %	

1.4.2.3. Pólvoras de nitrocelulosa (algodón pólvora)

Éstas derivan de la esterificación de los grupos hidroxilo de la celulosa. Se producen tres tipos principales de ésteres: (1) piroxilina celuloide, que contiene de 10.5 a 11 % de N; (2) piroxilina soluble (algodón colodión o algodón dinamita), que contiene de 11.5 a 12.3 % de N; y (3) algodón pólvora, que contiene de 12.5 a 13.5 % de N. Estas pólvoras son utilizadas especialmente en armas portátiles, se obtienen por nitración de la celulosa en presencia de ácido sulfúrico.

1.4.2.4. Pólvoras de nitroglicerina (CH_2ONO_2-$CHONO_2$-CH_2ONO_2)

Éstas, a diferencia de las de base de nitrocelulosa que son suaves, son violentas con temperaturas de combustión elevadas. La nitroglicerina es un éster nítrico trivalente que se obtiene por nitración directa de la glicerina o glicerol, en presencia de ácido sulfúrico. A temperatura ambiente es un líquido oleoso, solidifica a 8 °C, lo que implica un serio inconveniente, debido a la modificación de sus propiedades explosivas, siendo peligrosa su fusión. Es comúnmente utilizada en armas que requieren elevada velocidad de combustión, tales como cañones y morteros.

La pólvora es introducida a los cartuchos en forma de granos; de acuerdo a esto se dividen en ordinarias, fuertes y extrafuertes. La potencia explosiva radica en su dosificación y granulado. [6,7]

1.5. Fulminantes

El fulminante es el encargado de encender la pólvora, luego de ser golpeado por la aguja percutora del arma. Existen dos tipos de fulminantes: el Berdan y el Bóxer, la diferencia primaria entre los dos es la colocación del yunque. [7]

Los fulminantes contienen una sustancia química iniciadora, que al ser percutada contra el yunque, se enciende en forma instantánea. Esta energía calórica pasa a través del o los oídos, encendiendo la pólvora. Al deflagrar la pólvora, la expansión de los gases produce diversos fenómenos:

1. La vaina se hincha hasta obturar la recámara, para que los gases no se fuguen hacia la parte interior del arma.

2. Por la parte más débil del conjunto cartucho-bala se desprende la punta o bala, que al entrar en movimiento se denomina proyectil. [11]

1.5.1. Composición metálica de algunos de los fulminantes más comunes.

- Sinoxid: Pb, Ba, Sb, Al, Ca, Si, Sn, Cu, Zn, Fe, Ni, Cr, Ti, Mg.
- Sintox: Zn, Ti, Ba, Sb, Mn, Al
- Fulminato de mercurio: Hg, K, Sb, Ba, Pb
- Clorato trizinato de plomo: Pb, K, Sb.

1.6. Proceso de Generación de Residuos Inorgánicos de Disparo con Arma de Fuego (RIDAF)

Los explosivos son compuestos químicos o mezclas, los cuales en una reacción inicial, forman grandes volúmenes de gases a alta temperatura y presión. Esta reacción es normalmente iniciada por un arreglo mecánico externo o un efecto creador de calor, usualmente detonadores. [10]

Las armas de fuego funcionan en general mediante un proceso químico-mecánico, en el cual, la aguja percutora golpea contra un iniciador; este último contiene un producto químico explosivo que inicia la combustión de la pólvora, lo que genera gases que empujan al proyectil hacia el exterior del cañón. Durante el desplazamiento de la punta hacia el exterior, el propelente sigue generando gases que continúan empujando a la bala; este proceso dura únicamente unas centésimas de segundo. [7]

Es un error de concepto que la pólvora "explota"; si esto ocurriera no empujaría la bala al exterior, sino que rompería la vaina, la recámara, etc. El ruido que se escucha al efectuarse un disparo y nos hace pensar en una explosión, es debido al rompimiento de la barrera del sonido por el proyectil que sale de la boca del arma. Cuanto mayor sea el diámetro de proyectil, mayor es su masa y mayor es la cantidad de propelente que contiene, lo que produce un mayor volumen de gases y también un estallido más fuerte. [6,7]

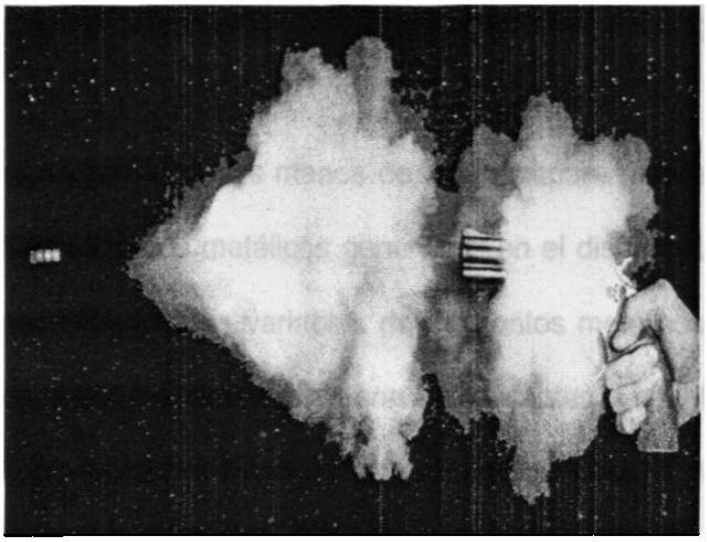

Figura 5. Dispersión de los RIDAF al momento del disparo.

1.7. Ciencia Forense

La ciencia forense comprende todas las ciencias que son usadas con el propósito de resolver disputas legales. No obstante, en general el concepto de forense se encasilla a la descripción de la ciencia empleada en una investigación policíaca y a los resultados obtenidos de las mismas al emplearse como evidencia para resolución de un crimen.

Las áreas de cobertura de la Química Forense son amplias y muy diversas, incluyen análisis de drogas, análisis de rastros de incendio, análisis de ADN, serología; así como, análisis de residuos de disparo por arma de fuego, por mencionar algunas. [12]

1.8. Residuos Inorgánicos de Disparo con Arma de Fuego (RIDAF)

Al accionarse un arma de fuego, las manos de quien dispara resultan maculadas con derivados nitrados y elementos metálicos generados en el disparo. La nube de gases que se forma contiene cantidades variables de elementos metálicos provenientes del proyectil, la pólvora y el fulminante; éstos son identificables y cuantificables. A estos elementos se les conoce como residuos inorgánicos de disparo de arma de fuego (RIDAF).

Después del disparo, estos elementos inorgánicos presentes en la nube formada a partir de la detonación del arma, se depositan sobre el medio ambiente y el cuerpo de la persona que accionó el arma de fuego (principalmente en las manos), Figura 6. [13]

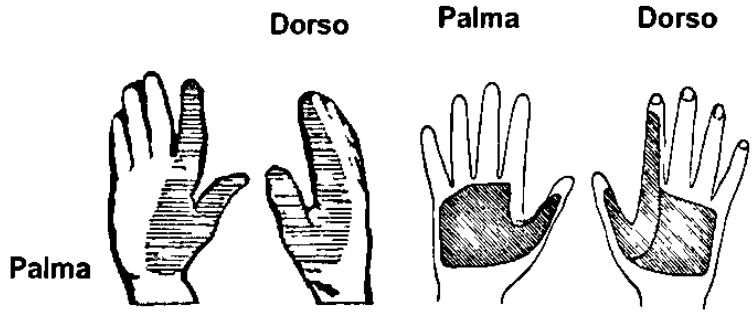

Figura 6. Áreas de mayor depósito de los RIDAF.

Así entonces, la presencia de estos elementos (RIDAF) forman la evidencia de haber accionado un arma de fuego; de ahí que la técnica de análisis seleccionada forme parte fundamental en el resultado del dictamen emitido, ya que de la sensibilidad de la misma dependerá el resultado. [6,7]

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

Las técnicas de laboratorio empleadas para la investigación de hechos delictuosos relacionados con armas de fuego, persiguen la confirmación de la presencia de residuos nitrados, carbonosos y metálicos provenientes del disparo. Los estudios en busca de éstos se realizan en ropas, elementos interpuestos y en el cuerpo de la víctima y/o autor del o los disparos. [14] Para investigar hechos relacionados con disparos de armas de fuego, se requiere hacer un levantamiento de los residuos (RIDAF) de las manos del individuo que presuntamente accionó un arma de fuego, así como de todas las personas involucradas en estos hechos.

Las técnicas empleadas en la ciencia forense para la determinación de residuos inorgánicos de arma de fuego, se describen a continuación.

2.1 Técnicas para el análisis de RIDAF.

2.1.1. Parafina [13,15]

La prueba de la parafina fue introducida en 1933 por Teodoro González; es una técnica colorimétrica que se basa en la identificación de los productos nitrados derivados de la deflagración de la pólvora, y fue utilizada en los inicios de los estudios para determinar si un individuo había accionado un arma de fuego.

Se llevaba a cabo de la siguiente manera: se embebía la mano del sospechoso en parafina caliente y una vez que ésta solidifica se removía el molde; éste se rociaba con una solución al 0.25 % de *N,N'*-difenilamina en ácido sulfúrico concentrado, produciendo una coloración azul oscuro en presencia de nitrocompuestos derivados de partículas del propelente.

La prueba de la parafina sirve únicamente para detectar nitratos y nitritos derivados de la deflagración de la pólvora; presenta falsos positivos con oxidantes fuertes presentes en algunos cosméticos, orina, fertilizantes, pinturas y solventes; por lo que es inespecífica.

Esta prueba se dejo de emplear en EEUU a finales de los años sesenta y en Nuevo León a mediados de los años ochenta.

2.1.2. Rodizonato de Sodio [15,16]

La introducción de la prueba del rodizonato de sodio fue posterior a la parafina, es una prueba colorimétrica cualitativa basada en la reacción del plomo (proveniente del proyectil) y del bario (proveniente del detonante) con el rodizonato de sodio (RdNa).

La toma de muestra consistía en remover de la palma y dorso de la mano del sospechoso los residuos dejados después del disparo, con una tela de algodón humedecida con ácido clorhídrico diluído; las telas eran secadas y posteriormente se agregaba RdNa.

La positividad de la prueba se observa por la presencia de una coloración rosa marrón, que indica la presencia de bario; una coloración rojo escarlata, que indica la presencia de plomo; o la mezcla de estos colores, que se traduce en la presencia de ambos elementos. La prueba negativa se observa cuando la coloración de la solución del rodizonato de sodio desaparece al cabo de unos minutos.

Las reacciones químicas que ocurren son las siguientes:

Plomo

$Pb + 2HCl \longrightarrow PbCl_2 + H_2$

$PbCl_2 + RdNa \longrightarrow$ RdPb (color rojo escarlata)

Bario

$Ba + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + H_2$

$BaCl_2 + RdNa \longrightarrow$ RdBa (color rosa marrón)

2.1.2.1. Modificaciones a la técnica original, realización e interpretación de resultados [13,17]

En 1959, Harrison y Gillroy modificaron la prueba de RdNa, para que además de detectar plomo y bario, detectara antimonio. La prueba consistía en remover de la palma y dorso de la mano del sospechoso los residuos dejados después del disparo,

con una tela de algodón humedecida con ácido clorhídrico diluído; las telas eran secadas y posteriormente tratadas con yoduro de trifenilmetilarsonio. Previo a la adición del RdNa, se dejaba secar nuevamente las telas. La interpretación de esta técnica es como sigue: el primer reactivo produce manchas naranjas, si hay antimonio en la muestra; el segundo, da un color rojo en presencia de plomo o bario. Para la identificación de plomo es necesario añadir ácido clorhídrico diluído, si las manchas cambian su coloración a morado se confirma la presencia de plomo. [18,25]

Los resultados obtenidos utilizando la prueba de RdNa modificada son medianamente confiables, ya que se presentan falsos positivos en personas que mantienen contacto con sustancias que contienen plomo como: gasolineros, plomeros, torneros, mecánicos, etc.

Esta prueba se dejó de usar en Nuevo León desde 1996, con la introducción de la espectroscopia de absorción atómica.

2.1.3. Análisis por Activación de Neutrones (NAA) [13,14, 18]

Introducida en 1962 por Ruch et al., es una prueba altamente específica, útil en la detección de bario y antimonio.

La muestra se obtiene a partir de un molde de parafina tomado de la persona que accionó el arma de fuego. El molde es sometido al bombardeo de neutrones, en un reactor nuclear donde el Sb y el Ba, al transformarse en radioisótopos, emiten rayos gamma de longitudes de onda perfectamente definidas, lo que permite su identificación y cuantificación con base en las características del espectro.

La desventaja de NAA es que no detecta plomo, por lo que es necesario que se emplee en conjunto con absorción atómica para la detección de este último.

Aunque esta técnica ofrece mayor sensibilidad, resulta impráctica debido a su elevado costo de operación y difícil acceso, además es un análisis que requiere varios días para su realización.

2.1.4. Espectroscopia de Absorción Atómica con Horno de Grafito (EAA)

La espectroscopia de absorción atómica, ha sido el método más ampliamente utilizado para el análisis de elementos metálicos en muestras analíticas en casi medio siglo. [19]

La EAA es una técnica instrumental sencilla y relativamente barata, que permite identificar y cuantificar elementos metálicos. Previo a este trabajo, el análisis de RIDAF que se llevaba a cabo en el Laboratorio de Química Forense se realizaba por EAA. Los elementos analizados eran Pb, Cu, Ba y Sb. [13-15,20,21]

2.1.4.1. Fundamento

Cada elemento absorbe energía a longitudes de onda características. Al exponer una muestra a la radiación emitida por una lámpara de cátodo hueco (LCH), los electrones de valencia del elemento de interés absorben esa energía provocando una disminución en la intensidad de la luz emitida por la lámpara.

La Ley de Beer permite relacionar la intensidad de la luz con la concentración; en una muestra la cantidad de energía absorbida será directamente proporcional a la concentración del elemento.

La EAA es una técnica analítica capaz de analizar metales, desde niveles de trazas hasta concentraciones porcentuales; es posible analizar con ella hasta 67 elementos de la tabla periódica.

Para que la muestra pueda absorber la energía proveniente de la LCH debe estar atomizada; existen diferentes atomizadores en EAA que son: de llama, horno de grafito, por descarga luminiscente, generación de hidruros y vapor frío. [19]

2.1.4.2. EAA en Química Forense

La modalidad que se utiliza en Química forense para el análisis de RIDAF es el tipo de horno de grafito. El sistema de horno de grafito se compone de un cilindro hueco de grafito, abierto por ambos extremos y con un orificio central para la introducción de la muestra; el sistema está rodeado de un gas inerte. El volumen de muestra necesario para el análisis es entre 0.5 y 10 μL.

En general los métodos de horno son lentos, requieren varios minutos para el análisis de cada elemento y su intervalo analítico es pequeño, de alrededor de 2 ordenes de magnitud.

Las fuentes utilizadas en estos equipos son lámparas de cátodo de hueco que consisten en un ánodo de Wolframio y un cátodo cilíndrico, cerrados herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón o argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo está construido del metal cuyo espectro se desea obtener.

Posee una elevada sensibilidad, hasta partes por trillón, y baja incidencia de falsos positivos en el análisis de RIDAF.

La limitante que presenta es que requiere una LCH para cada elemento, lo que se traduce en un mayor tiempo requerido para el análisis. [19,22]

2.1.4.3. Toma de la muestra [20,21,23-27]

Los residuos metálicos son removidos de la mano del sospechoso con una tela de algodón humedecida con ácido nítrico o ácido sulfúrico diluído. Se toman 4 muestras por presunto y se colocan en tubos de ensayo. Una vez colectada la muestra se tapan los tubos, se etiquetan y se guardan para su análisis posterior.

2.1.4.4. Interpretación de resultados

Los valores a partir de los cuales las muestras sujetas al análisis de RIDAF se consideran positivas, se muestran en la Tabla I. [6,7]

Tabla I. Valores de referencia positivos con EAA.

Plomo	450 ppb
Bario	200 ppb
Cobre	400 ppb
Antimonio	200 ppb

2.1.5. Emisión Atómica acoplada a plasma inductivamente (ICP-OES) [19,28,29]

La EEA ha sido aceptada ampliamente desde 1970 como técnica de análisis inorgánico. El ICP-OES es una técnica de análisis muy versátil, ya que puede determinar hasta 72 elementos metálicos simultáneamente en un tiempo de aproximadamente de 2 min, con un buen rango dinámico de 10^4 a 10^6. No presenta interferencias de matriz debido a las altas temperaturas alcanzadas por el plasma (6 000 – 10 000 K).

2.1.5.1. Fundamento

Los elementos poseen electrones de valencia, los cuales, al ser excitados por una fuente de energía, como lo es el plasma, la 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 (Ley de Beer).

Una forma de analizar la energía que emiten estos electrones es la EEA acoplada a plasma de forma inductiva.

El plasma es una mezcla gaseosa, altamente ionizada conductora de la electricidad, que se forma de la interacción de un gas y la radiofrecuencia. El plasma empleado en los análisis de emisión es el de argón.

Existen 3 tipos de plasma: de acoplamiento inductivo (ICP), de corriente continua (DCP) y el inducido por microondas (MCP).

2.1.5.2. EEA en Química Forense [30-32]

Desde la mitad de los años ochenta, la Agencia Federal de Investigación de los Estados Unidos (FBI) ha utilizado ampliamente la Espectroscopia de Emisión Atómica acoplada a Plasma Inductivamente (ICP-OES); esta técnica ofrece bajos límites de detección, alta sensibilidad analítica y no presenta interferencias espectrales ni químicas, lo que la hace muy útil para los análisis cuantitativos forenses.

El tipo de ICP que se emplea en Química Forense para el análisis de RIDAF es el de acoplamiento inductivo.

2.1.5.3. Instrumentación y Análisis [28]

En la Figura 7, se presentan los componentes del ICP-OES y arreglo de los mismos.

El sistema se compone de: una fuente denominada antorcha que consiste en 3 tubos de cuarzo concéntricos a través de los cuales fluyen corrientes de argón, la fuente de radiofrecuencia (bobina inductora), un nebulizador neumático de flujo cruzado, sistema óptico y un detector que transforma la radiación en señal electrónica.

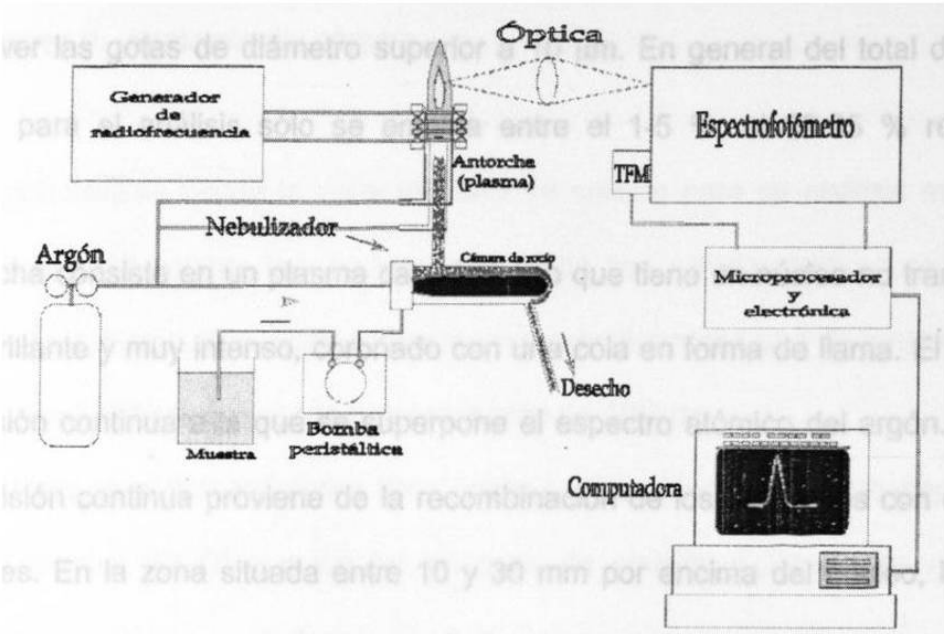

Figura 7. Diagrama de los componentes del ICP-OES

La muestra al introducirse al sistema debe pasar por varios procesos, Figura 8: [19]

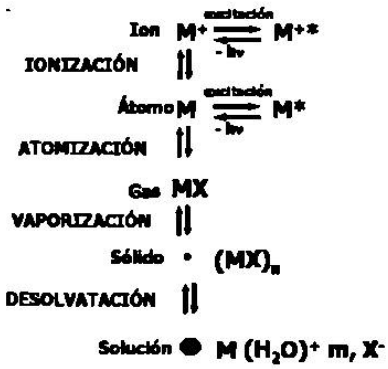

Figura 8. Procesos por los que atraviesa la muestra.

La muestra se introduce al sistema mediante aspirado, posteriormente pasa al nebulizador donde el líquido se convierte en aerosol para entrar en la zona del plasma; de ahí que el proceso de nebulización sea un paso sumamente importante. Para poder lograr la nebulización de la muestra pueden usarse diversas fuerzas, sólo dos de ellas han tenido éxito en ICP: la ultrasónica y la neumática; esta última es la más utilizada.

Una vez que la muestra se nebuliza pasa a la cámara de rocío (situada entre el nebulizador y la antorcha) para ser inyectada al plasma; la función de este aditamento es remover las gotas de diámetro superior a 10 μm. En general del total de muestra aspirada para el análisis sólo se emplea entre el 1-5 %; el 99-95 % restante se desecha.

La antorcha consiste en un plasma característico que tiene un núcleo no transparente, blanco brillante y muy intenso, coronado con una cola en forma de llama. El núcleo es una emisión continua a la que se superpone el espectro atómico del argón. El origen de la emisión continua proviene de la recombinación de los electrones con el argón y otros iones. En la zona situada entre 10 y 30 mm por encima del núcleo, la emisión continua se desvanece y el plasma es ópticamente transparente. Las observaciones espectrales se hacen a una altura de 15 a 20 mm por encima de la bobina de inducción. Las temperaturas varían en las diversas zonas del plasma. En el momento que los átomos de la muestra alcanzan el punto de observación habrán permanecido 2 ms a temperaturas comprendidas entre los 4 000 y 10 000 K; en consecuencia la atomización es más completa y hay menos problemas de interferencias químicas y las interferencias por ionización son pequeñas o inexistentes, Figura 9.

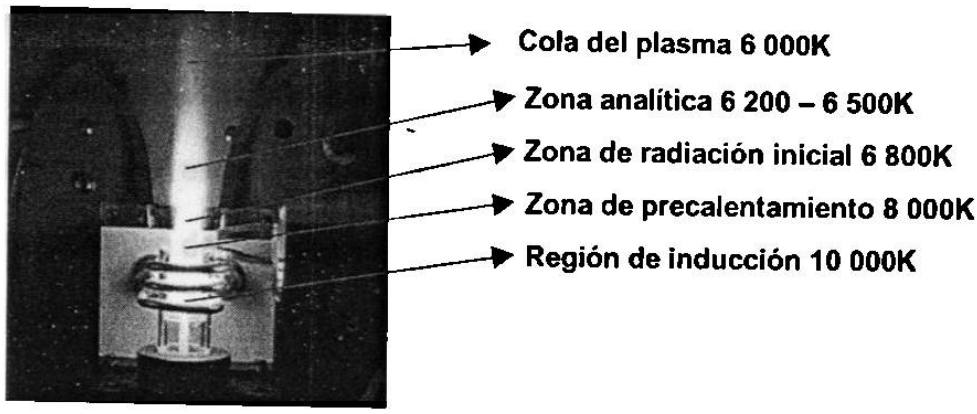

Figura 9. Anatomía del plasma

La radiación emitida desde la zona analítica se colecta para su análisis mediante el sistema óptico del equipo. Los equipos con óptica tipo échelle constan de una rejilla refractora y un prisma, que están situados perpendicularmente uno de otro, lo cual nos da una imagen bidimensional con una resolución de 10^{-3} nm.

Los detectores en el ICP con óptica tipo échelle son de estado sólido tipo dispositivo de cargas acopladas (CCD) que lee las energías de emisión rápidamente y de forma simultánea.

2.1.5.4. Toma de muestra [20,21,23-27,31]

La metodología que se sigue para la toma de muestra es la misma que para EAA descrita en el punto 2.1.4.3.

2.1.5.5. Inicio del ICP en estudios de RIDAF en N.L.

En el 2002, dentro del Laboratorio de Química Forense de la Dirección de Servicios Periciales de la PGJ, se realizó un estudio para conocer el contenido de la composición metálica de los fulminantes en los proyectiles comúnmente asociados con hechos

delictuosos que involucran disparos con armas de fuego, en el estado de Nuevo León. Los resultados de este estudio se presentan en la Tabla II. [39]

Las concentraciones encontradas para los elementos metálicos rastreados, son muy variables y dependen del calibre del que proviene el fulminante.

Tabla II. Composición Elemental de Fulminantes en los Proyectiles más Comunes Asociados a Hechos Delictuosos en N.L.

Elem	Escopeta	Salva	.223	Berdan	.32 S&W	.38 spl	.22 magnum sx	.22 LR	9 mm Luger	LC-97	Boxer
Pb	118	1290	492	1.91	14.30	56.40	259	212	9.40	68.50	188
Sb	14.30	0.05	15.50	51.00	7.57	0.43	0.11	0.23	2.91	46.10	1.42
Cu	4.00	24.90	7.85	.72.10	42.3	1.36	142	1567	15.10	74.90	0.86
Ba	1301	1430	1298	0.22	1756	1678	1557	0.54	1675	1554	1749
Na	6850	5360	2900	6560	1350	1600	3180	3780	1170	1840	1860
Mo	0.29	4.40	0.03	2.57	1.40	1.95	2.17	2.94	2.44	0.88	1.89
Ca	2.69	945	685	1349	315	1200	1110	9.91	1680	433	581
B	5.23	30.60	16.90	22.10	5.56	6.04	56.00	1310	6.90	0.03	0.03
Zn	10.20	8660	5240	1780	2110	1890	4190	2.43	8310	3340	2900
Cd	0.32	7.15	7.83	5.97	4.70	0.33	7.27	0.26	0.13	4.53	1.19
Co	0.19	0.15	0.46	0.27	0.27	0.40	0.36	698	0.09	0.06	4.26
Fe	568	2450	713	1420	328	368	988	7.72	200	338	67.40
Mn	2.26	11.60	22.40	27.90	6.79	14.00	8.68	247	4.93	17.40	4.18
Mg	1.71	303	140	490	73.20	89.50	128	53.50	145	72.50	257
Ni	0.16	4.93	23.00	2.65	26.80	7680	83.90	24.30	2210	88.00	7130
Se	0.11	50.70	46.70	0.20	29.70	27.70	0.15	15.80	31.00	13.80	42.20
Ag	0.09	0.38	0.38	0.28	0.35	0.38	0.26	0.01	0.03	0.03	0.02
Cr	0.09	58.90	0.68	5.96	4.24	49.50	39.80	10.00	3.74	5.35	0.96

*Concentraciones en mg/L

2.1.6. Microscopia electrónica de barrido acoplado con rayos X (MEB) [14,15,18,19]

La microscopia electrónica de barrido es una técnica no destructiva, que identifica sin lugar a dudas si se trata de RIDAF o elementos metálicos provenientes de otra fuente; esto debido a que la composición morfológica y química de las partículas las hace únicas.

2.1.6.1. Toma de muestra [15,33-37]

Los residuos metálicos se remueven de la mano del sospechoso con una cinta de doble pegamento, un extremo se adhiere a un porta muestra y con el otro se hacen contactos repetidos en la mano del presunto (alrededor de 50 a 100 contactos), haciendo énfasis en las áreas de mayor depósito de RIDAF, Figura 6. El encargado de la toma de muestra debe utilizar guantes de látex entre cada individuo y evitar la manipulación excesiva, con la finalidad de evitar el desprendimiento de los residuos antes de ser colectados. Se toman 4 muestras por presunto; una vez colectadas, se etiquetan y se guardan para su análisis posterior.

2.1.6.2. Interpretación de resultados [15]

Los elementos y las combinaciones de los mismos que se buscan en las partículas presentes en la muestras analizadas por MEB son esféricas y no se encuentran en el ambiente, ni tampoco se producen por procesos industriales; esto es lo que hace a los RIDAF partículas únicas.

Las partículas están compuestas por:

1. Pb-Sb-Ba
2. Ba-Ca-Si con trazas de S
3. Ba-Ca-Si con trazas de Pb sin que se encuentren Cu y Zn
4. Sb-Ba

Existen además composiciones consistentes, pero no únicas:

1) Pb-Sb
2) Pb-Ba
3) Pb
4) Ba si el S está ausente
5) Sb (raro)

Sin embargo, no son los únicos elementos presentes; también se pueden encontrar: Si, Ca, Al, Cu, Fe, S, P (raro), Zn (únicamente si el Cu está presente), Ni (raramente y sólo con Cu y Zn), K y Cl.

La desventaja de la microscopia electrónica de barrido con difracción de rayos X es su alto costo y el tiempo requerido para llevar a cabo el análisis.

2.2. Planteamiento del Problema.

En el Laboratorio de Química Forense de la Dirección de Servicios Periciales de la PGJ del estado de N.L. se empleaba, hasta antes del desarrollo de este trabajo, la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica para el análisis de RIDAF; los elementos que se analizaban eran Pb, Sb, Cu y Ba. El análisis de cada elemento se hacía de forma individual, por lo que el consumo de tiempo era elevado.

Los estudios en la determinación de los residuos de arma de fuego son uno de los tópicos más controversiales de las ciencias forenses; el principal problema que se presenta es la interpretación de los resultados, debido entre otras cosas a la producción de balas "ecológicas" carentes de algunos elementos metálicos característicos del análisis de RIDAF, como lo son el plomo y antimonio, que limitan el número de elementos rastreables, y por otra parte la utilización de nuevos elementos para la fabricación de proyectiles.

En todo hecho delictuoso uno de los problemas que se presentan, cuando se involucran disparos con armas de fuego, es el poder identificar la mano de quien los efectuó. Por tal motivo, es importante el desarrollar y validar un método para la determinación de RIDAF mediante una técnica versátil, sin interferencias de matriz; que además, permita en un tiempo corto de análisis aumentar el número de elementos rastreables.

Debido a que el ICP-OES cumple con las condiciones mencionadas, fue elegido como instrumento de análisis para llevar a cabo el siguiente trabajo, donde nos planteamos el siguiente objetivo general:

2.3. Objetivo general

Desarrollar y Validar un Método Analítico para la Determinación de Residuos Inorgánicos de Disparo con Arma de Fuego mediante Espectroscopia de Emisión Atómica Acoplado a Plasma de forma inductiva.

2.3.1. Objetivos específicos

I. Desarrollar un Método de Análisis para Residuos Inorgánicos de Disparo con Arma de Fuego.

   a) Aumentar el número de elementos rastreables.

   b) Establecer condiciones óptimas para la identificación y cuantificación de RIDAF por ICP-OES.

II. Validar el Método.

   a) Determinar parámetros: linealidad, límite de detección, límite de cuantificación y precisión.Determinar porcentaje de recuperación.

III. Analizar muestras de disparo controlado para construir curvas de decaimiento de residuos de arma de fuego.

IV. Establecer valores de metales a analizar en la población abierta.

V. Establecer valores de referencia positivos.

VI. Aplicar el método desarrollado en muestras reales y evaluar resultados.

CAPÍTULO III

MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. Equipo, material y reactivos

3.1.1. Equipos

Armas: Pistola Colt 0.45" Auto, Pistola Star 9 mm, Pistola Star 0.22" RL.

Automuestreador AS 90.

Espectrofotómetro de Emisión Atómica con Plasma Acoplado de Forma Inductiva (ICP-OES) Perkin Elmer Optima 4300 DV equipado con Software WinLab32.

Refrigerador Tor Rey.

Vortex Genie 2 Fisher Scientific.

3.1.2. Materiales

Caja de disparos 150 x 34.5 x 30 cm.

Cartuchos de calibres: 0.22" RL Marca "Águila"; 9 mm y 0.45" Marca "CCI Blazer".

Dispensador "eppendorf Varispenser plus" con variación de 2 a 10 mL, con incrementos de 0.2 mL.

Cronómetro.

Frascos de 125 mL de polipropileno con tapa de rosca.

Gradillas.

Guantes de látex.

Matraces de aforación de 10, 50, 100 mL y 1 L.

Pipetas automáticas y puntillas.

Probeta de 100 mL.

Tela de algodón tipo cabeza de indio libre de apresto.

Tubos de polietileno de 15 y 50 mL con tapa de rosca.

Vasos de precipitado.

3.1.3. Reactivos

Ácido Nítrico 15N Fisher Scientific grado trazas de metal.

Agua bidestilada Laboratorios Monterrey, S.A.

Aire comprimido

Estándares de aluminio, antimonio, bario, cobre, plomo, titanio, mercurio marca Perkin Elmer de 1000 ppm.

Estándares de boro, magnesio, manganeso, níquel, selenio, zinc marca Ricca Chemical Company 1000 ppm.

Gas Argón marca Praxair grado 5.0 de alta pureza.

El análisis de RIDAF se realizó en un espectrofotómetro de Emisión Atómica acoplado Plasma de forma Inductiva marca Perkin Elmer modelo Optima 4300 DV, equipado con automuestreador AS-90, una antorcha dual axial/radial, una cámara de rocío tipo Scott, un nebulizador de flujo cruzado con Gem Tips, óptica tipo échelle y dos detectores de estado sólido. El Optima 4300 DV es un instrumento ICP-OES simultáneo. Las lecturas se realizaron en ambas modalidades para mejor evaluación de los resultados. La resolución del equipo es de 0.001 nm. Para la recolección y manipulación de los datos se utilizó el software WinLab 32.

3.2. Protocolo seguido en la realización de los disparos

Para la construcción de curvas de decaimiento RIDAF se realizaron 1 y 3 disparos a 5 tiempos: 0, 1, 3, 5 y 7 h.

Las siguientes indicaciones fueron dadas a los voluntarios antes de realizar los disparos:

1. Retirar de ambas manos anillos, pulseras y relojes.
2. Lavar las manos antes de realizar el disparo; y a partir de ese momento, hasta la realización del disparo, evitar contacto con cualquier tipo de superficies.

Manejo de armas

1. Personal capacitado del área de balística, de la Dirección de Servicios Periciales de la PGJ del estado de N.L., se encargó de instruir brevemente a los voluntarios en el manejo y uso de armas tipo pistola.
2. Personal capacitado del área de balística, de la Dirección de Servicios Periciales de la PGJ del estado de N.L., preparó el arma con 1 ó 3 cartuchos según fuera el caso.
3. Personal capacitado del área de balística, de la Dirección de Servicios Periciales de la PGJ del estado de N.L., limpió el arma, con telas de algodón libre de metales, entre cada disparo efectuado.

Ejecución de los disparos

Una vez que el arma se encontraba limpia y cargada con el o los cartuchos, personal del área de balística, de la Dirección de Servicios Periciales de la PGJ del estado de N.L., se la entregaba al voluntario, quien la tomaba con la mano, se acercaba al cajón de disparos, introducía el arma en el receptáculo del cajón y procedía a realizar el disparo; posteriormente entregaba el arma y salía del cuarto de disparos.

Consideraciones adicionales

1. La entrada al cuarto de disparos se permitió únicamente cuando fuera su turno de disparar.
2. En los disparos a tiempo cero, la toma de muestra se recolectó inmediatamente después del disparo.
3. En los disparos donde la toma de la muestra fue 1h después, se le pidió a los voluntarios que permanecieran en las instalaciones para proceder al muestreo una vez transcurrido el tiempo.
4. Para los disparos a 3, 5 y 7 h se pidió a los voluntarios dejar el lugar y llevar su rutina normal; para la toma de la muestra se les pidió que regresaran al Laboratorio.
5. Los disparos que se efectuaron el mismo día, se espaciaron al menos 5 min.

3.3. Protocolo de toma de muestra [21-25,29]

Se utilizaron telas de algodón libre de apresto de tamaño aproximado 3 x 3 cm humedecidas con HNO_3 1N; éstas se destinaron a hacer una limpieza profunda aplicando una presión moderadamente fuerte sobre la parte del cuerpo correspondiente (se tomaron 4 muestras por individuo: 2 correspondientes a las palmas y 2 a los dorsos de cada mano); la toma de la muestra se hizo unidireccionalmente hacia el extremo distal de la palma o dorso de la mano, iniciando en el área menos contaminada para terminar en la de mayor acumulación de residuos, Figura 6; tomando en cuenta que se tiene que cubrir toda la superficie y manipular lo menos posible las manos del individuo para evitar contaminaciones o desprendimientos de los RIDAF. Una vez colectada la muestra se colocó en un tubo de polipropileno de 15 mL con tapa de rosca, el cual se etiquetó individualmente, Tabla III, guardándose para su análisis posterior.

Para la toma de muestra se emplearon guantes de látex nuevos para realizar el muestreo entre cada individuo.

Tabla III. Etiquetado de muestras.

Número de disparos	Calibre	Tiempo	Replica	Región
A =1 B =3	0.22" RL 9 mm 0.45"	00 h 01 h 03 h 05 h 07 h	1 2 3	pd: palma derecha dd: dorso derecho pi: palma izquierda di: dorso izquierdo

Ejemplo:

Número de disparos {A0.22 RL 00 1 pd} Región

Número de réplica

Calibre Tiempo

3.3.1. Conservación de las muestras

Estabilidad de la muestra [38]

Para conservar la integridad físico-química de las muestras, en caso de que éstas no se analizaran inmediatamente después del muestreo, se guardaron en el refrigerador a 4 °C, hasta el momento de su procesamiento.

3.4. Optimización de las condiciones de análisis

Tomando en cuenta los resultados del estudio previo realizado en el Laboratorio de Química Forense de la Dirección de Servicios Periciales que se muestran en la Tabla II, así como la bibliografía consultada, se eligieron 13 elementos para su rastreo como residuos de disparo de arma de fuego.

Además de Cu, Ba, Pb y Sb que ya se analizaban, se incluyeron nueve elementos más: aluminio, boro, magnesio, manganeso, mercurio, níquel, selenio titanio y zinc.

Para establecer las condiciones óptimas de análisis multielemental en el ICP-OES Optima 4300 DV, se ajustó la longitud de onda de máxima emisión para cada elemento, el volumen de extracción, el tiempo de agitación, así como la modalidad del plasma en base a la sensibilidad (axial o radial).

3.4.1. Preparación de soluciones

A partir de estándares certificados de 1000 ppm de cada uno de los elementos, se prepararon soluciones de multielementos (aluminio, antimonio, bario, boro, cobre, magnesio, manganeso, mercurio, níquel, plomo, selenio, titanio y zinc) de concentraciones iniciales 20; 50; 100; 200; 500 y 1000 ppb en ácido nítrico 1N. Estas concentraciones fueron posteriormente modificadas de acuerdo a los resultados obtenidos en las muestras experimentales de disparo de los calibres 0.22" RL, 9 mm y 0.45". Los estándares modificados se analizaron por triplicado en el ICP-OES Optima 4300 DV y se construyó una curva de calibración para cada elemento.

Los volúmenes adicionados a la muestra para realizar la extracción se establecieron partiendo del volumen de muestra empleado por el equipo, que es de 2 mL; a éste se dió 2, 3 y 4 veces el margen de volumen necesitado, Tabla IV.

Tabla IV. Variables de volúmenes a evaluar

Volumen de extracción (mL)	Tiempo de extracción (min)
4	15
6	15
8	15

Para el tiempo de agitación, se partió de las condiciones que se utilizaban en la metodología anterior de EAA, donde la agitación es de 15 min, a lo que también se dió un margen de ± 5 min; el volumen de extracción se fijó en 6 mL, Tabla V.

Tabla V. Variables de tiempo de agitación a evaluar

Tiempo de agitación (min)	Volumen de extracción (mL)
10	6
15	6
20	6

Los experimentos fueron hechos con muestras tomadas inmediatamente después de realizar el disparo; el calibre del cartucho empleado fue el de 9 mm y los análisis se hicieron en las modalidades axial y radial.

Con los resultados de los experimentos anteriores, se trazaron gráficas de tendencia para cada uno de los elementos analizados.

La selección del tiempo de agitación y de volumen de extracción, se hizo en base a los resultados obtenidos de las gráficas de tendencia.

3.5. Validación

El validar un método provee veracidad durante el uso del mismo. [40,41] Una vez establecidas las mejores condiciones de trabajo, se analizaron por triplicado cada uno de los estándares de multielementos y se procedió a evaluar los siguientes parámetros:

- Linealidad
- Límite de detección
- Límite de cuantificación
- Precisión
- Exactitud

Los primeros cuatro parámetros se obtienen a partir de las gráficas de calibración realizadas de acuerdo a lo mencionado en el punto 3.4.1.

3.5.1. Linealidad [42-47]

Primeramente se modificaron las concentraciones inicialmente planteadas, de acuerdo a los resultados en pruebas experimentales de disparo para los calibres 0.22" RL, 9 mm y 0.45", tomando en cuenta las variaciones en la concentración de los elementos analizados en cada uno de los calibres. Las modificaciones en las concentraciones se especifican en la Tabla IX.

Se tomaron lecturas en cada concentración de cada uno de los estándares de multielementos; con los datos obtenidos se trazaron los puntos en un gráfico de calibración, de la cual se calculó el coeficiente de regresión lineal. Estos cálculos fueron realizados usando el software WinLab 32.

3.5.2. Límite de detección [42-47]

El límite de detección del método, se determinó a partir de los gráficos de calibración. El cálculo se realizó sustituyendo los valores en la siguiente fórmula:

$$LD = 3.3s/m$$

Donde:
s = desviación estándar del blanco
m = pendiente de la curva de calibración

3.5.3. Límite de cuantificación [42-47]

El límite de cuantificación del método desarrollado, se determinó a partir de los gráficos de calibración, estos valores corresponden a la misma gráfica de la cual se obtuvo el límite de detección. El cálculo se realizó utilizando la siguiente fórmula:

$$LC = 10\ s/m$$

Donde:
s = desviación estándar del blanco
m = pendiente de la curva de calibración

3.5.4. Precisión [42-47]

Se determinaron los coeficientes de variación, a partir de las desviaciones estándar y de los promedios de las lecturas obtenidas en las curvas de calibración para cada analito; con la finalidad de evaluar la precisión del instrumento, se hicieron lecturas de las soluciones de estándares de multielementos (n=7) y para la evaluación del método

se realizaron lecturas de una solución problema (n=7). El cálculo se realizó utilizando la siguiente fórmula:

$$CV = (s)(100) / X$$

Donde:
CV = coeficiente devariación
s = desviación estándar
X = promedio

3.5.5. Exactitud [42-47]

Es una medida de la veracidad de los resultados en el método analítico, para evaluarla se determinó el porcentaje de recuperación.

El procedimiento seguido fue el siguiente: se agregó en la mano de un voluntario 0.3 mL del estándar de multielementos preparado con concentraciones iguales a los del estándar 3 de la curva de calibración, Tabla IX (11 metales en total, no se incluyeron el plomo y el mercurio debido a su toxicidad), el volumen fue añadido con pipeta automática. Posteriormente se hizo la extracción de la manera descrita en el punto 3.3. y se analizaron en el ICP-OES. Los porcentajes de recuperación se evaluaron de palmas y dorsos de forma independiente.

El cálculo se hizo a partir de la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de recuperación} = \frac{\text{Concentración medida}}{\text{Concentración añadida}} \times 100$$

3.6. Construcción de curvas de decaimiento

La construcción de curvas de decaimiento de cada uno de los elementos analizados en el análisis de RIDAF se hizo con calibres 0.22" RL marca "Águila"; 9 mm; y 0.45" marca "CCI Blazer"; la realización de estas curvas tuvo como finalidad evaluar la permanencia de los residuos metálicos generados en el disparo de un arma de fuego, para cada metal de forma individual, el esquema de disparos realizados se muestra a continuación en la Tabla VI; este esquema se llevó a cabo para 1 y 3 disparos en cada uno de los calibres empleados.

Tabla VI. Esquema de disparos realizados.

Calibre	Tiempo transcurrido del disparo a la toma de la muestra	Número total de muestras
0.22" RL	0 h	12
	1 h	12
	3 h	12
	5 h	12
	7 h	12
9 mm	0 h	12
	1 h	12
	3 h	12
	5 h	12
	7 h	12
0.45"	0 h	12
	1 h	12
	3 h	12
	5 h	12
	7 h	12

Los disparos fueron realizados según lo descrito anteriormente en el punto 3.2. y las muestras colectadas fueron analizadas posteriormente utilizando la metodología desarrollada en este trabajo.

Total de disparos realizados: 180

Total de muestras de disparo analizadas: 720

3.7. Rastreo en la población abierta

En el muestreo a la población, nos dimos a la tarea de recolectar información estadística del número de personas empleadas en los oficios que ocupacionalmente tienen contacto con metales en el área de Monterrey. Para ello, recurrimos al censo económico de 1999 del INEGI, se seleccionaron los siguientes oficios: jardineros, herreros, soldadores, pintores, despachadores de gasolina, operadores de transporte urbano, mecánicos, plomeros, policías, electricistas y químicos. En la Tabla VII, se encuentran enlistados la totalidad de individuos seleccionados en el censo, dividida en grupos de acuerdo a su área de ocupacional.

Tabla VII. Censo económico del 1999. Cd. de Monterrey, N.L. INEGI.

Clave CMAP94*	Ocupación	Personal ocupado
351222	Plaguicidas e insecticidas	12
381204	Fabricación de puertas metálicas cortinas y otros trabajos de herrería	2 195
501101	Edificación residencial o vivienda	8 590
501412	Montaje de estructuras metálicas	934
502022	Instalaciones eléctricas en bienes inmuebles	2 340
626000	Comercio al por menor de gasolina y diesel	1 615
711312	Transporte urbano y suburbano de pasajeros en vehículos de tipo autobús	3 446
961202	Servicios de reparación especializada de automóviles y camiones	2 770
961308	Hojalatería y pintura	1 949
961308	Servicios de plomería y otras reparaciones domesticas	1 413
	Total	25 264

* Confederación Mexicana de Actividades y Productos

El tipo de muestreo elegido fue estratificado- aleatorio. [48]

El total de grupos a muestrear fue de 11 y utilizando la Tabla VIII se determinó que estadísticamente el tamaño de la población muestreada debía ser mayor a 125, Tabla VIII. El número de individuos a analizar por grupo se redondeo a 12, posteriormente se agregó un grupo extra representado por individuos sin contaminación ocupacional con el mismo número de muestras; dando un total de 576 muestras. A cada individuo se le tomaron 4 muestras correspondientes a las regiones de palma y dorso ambas manos. Todo el manejo estadístico de los datos fue hecho en el programa computacional Excel.

Tabla VIII. Tamaños de muestra del MIL- STD- 105D [49]

Tamaño de lote	Niveles generales de inspección		
	I	II	II
2 a 8	A	A	B
9 a 15	A	B	C
16 a 25	B	C	D
26 a 50	C	D	E
51 a 90	C	E	F
91 a 150	D	F	G
151 a 280	E	G	H
281 a 500	F	H	J
501 a 1 200	G	J	K
1 201 a 3 200	H	K	L
3 201 a 10 000	J	L	M
10 001 a 35 000	K	M	N
35 001 a 150 000	L	N	P
150 001 a 500 000	M	P	Q
500 001 y mayores	N	Q	R

A	2	F	20	L	200
B	2	G	32	M	315
C	5	H	50	N	500
D	8	J	80	P	800
E	13	K	125	Q	1 250
				R	2 000

3.8. Valores de referencia a partir del estudio para el patrón de disparos de arma de fuego

Para establecer los valores positivos del patrón de residuos de disparo de arma de fuego se tomaron en cuenta los siguientes factores:

1. Resultados de las curvas de decaimiento para cada metal a las 3 h de un disparo.
2. El valor medio de las concentraciones de metales en la población abierta sin contaminación ocupacional de los elementos a analizados.Referencias bibliográficas.

Para el análisis estadístico de los valores establecidos como positivos, se realizó una prueba t de student.

3.9. Aplicación del método a muestras reales

La aplicación del análisis de RIDAF en muestras reales, se llevó a cabo en muestras recibidas en el Laboratorio de Química Forense de la Dirección de Servicios Periciales de la PGJ del estado de N.L., como parte de la implementación del método desarrollado en este trabajo. El muestreo se hizo durante 1 mes.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1. Optimización del método

4.1.1. Optimización de las longitudes de onda

La resolución del ICP-OES Optima 4300 DV es de 0.001 nm por lo que el ajuste de las longitudes de onda máximas de emisión de los metales analizados fue el primer paso para llevar a cabo el desarrollo del método adecuadamente, los ajustes fueron hechos en centésimas y milésimas de nanómetros, Tabla IX.

Tabla IX. Ajuste de las longitudes de onda de los metales analizados.

Elemento	λ (nm) originales	λ (nm) ajustada
Al	396.153	396.153
B	249.772	249.766
Ba	455.403	455.396
Cu	324.752	324.756

Elemento	λ (nm) originales	λ (nm) ajustada
Mg	279.553	279.543
Mn	294.920	294.927
Ni	232.003	232.003
Pb	220.353	220.349
Sb	206.836	206.827
Se	196.026	196.022
Ti	334.940	334.936
Hg	253.652	253.632
Zn	213.857	213.849

4.1.2. Pruebas de volumen de extracción

Los resultados obtenidos de estas pruebas se muestran en la Tabla X.

Tabla X. Resultados obtenidos de la extracción* con 4, 6 y 8 mL de HNO_3 1N en muestras de un disparo, cálibre 9 mm.. Reportados en µg.

mL	Muestra	Al	B	Ba	Cu	Mg	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Ti	Zn
4	pd	3.728	0.199	0.572	1.311	14.74	0.270	0.346	2.212	0.149	0.356	0.043	52.930
4	dd	2.945	0.149	0.487	0.419	12.18	0.211	0.275	1.173	0.100	0.227	0.033	34.390
4	pi	2.508	0.126	0.188	0.414	9.573	0.161	0.296	0.361	0.054	0.239	0.035	26.130
4	di	2.973	0.160	0.304	0.553	11.48	0.189	0.286	1.177	0.073	0.109	0.043	33.240
6	pd	2.100	0.162	0.680	0.604	12.92	0.270	0.293	2.068	0.173	0.447	0.063	45.340
6	dd	2.092	0.169	0.609	0.313	11.42	0.192	0.316	0.964	0.105	0.520	0.055	35.100
6	pi	2.356	0.281	0.363	0.762	15.64	0.364	0.346	0.533	0.098	0.202	0.077	36.500
6	di	1.464	0.226	0.161	0.169	9.640	0.156	1.434	0.234	0.091	0.351	0.045	34.220
8	pd	1.824	2.480	1.180	0.757	13.06	0.196	0.000	1.939	0.484	0.000	0.037	51.470
8	dd	2.115	1.896	3.475	1.012	12.98	0.176	0.000	1.816	0.472	0.000	0.060	57.090
8	pi	2.096	1.747	0.659	0.645	11.46	0.182	0.037	0.856	0.404	0.000	0.036	62.610
8	di	1.899	1.525	0.444	0.556	11.04	0.106	0.004	0.839	0.375	0.000	0.026	49.010

*15 min de agitación, n=3.

Del análisis de las gráficas de tendencia (Apéndice A) no se observó uniformidad en el comportamiento de los elementos frente a los diversos volúmenes probados, así como

tampoco una tendencia de mayor extracción, indicado por la cantidad de masa detectada de los metales analizados probados, por lo que se decidió elegir el volumen de 6 mL como volumen de extracción.

4.1.3. Pruebas de tiempos de agitación

Los resultados obtenidos de estas pruebas se muestran en la Tabla XI.

Tabla XI. Resultados obtenidos empleando 10, 15 y 20 min de tiempo de agitación* en muestras de un disparo, calibre 9 mm. Reportados en µg.

min	Muestra	Al	B	Ba	Cu	Mg	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Ti	Zn
10	pd	23.86	0.201	1.001	3.240	17.60	0.248	0.505	1.938	0.138	0.000	0.124	36.680
10	dd	18.62	0.097	1.248	1.252	15.28	0.215	0.421	1.472	0.125	0.060	0.090	31.680
10	pi	17.42	0.106	0.771	2.352	13.56	0.207	0.401	1.356	0.096	0.030	0.102	23.480
10	di	12.52	0.043	0.588	1.108	12.06	0.181	0.269	0.782	0.082	0.057	0.091	17.560
15	pd	13.66	0.028	0.882	1.020	12.80	0.146	0.239	1.918	0.149	0.124	0.107	24.220
15	dd	16.32	0.038	0.878	0.931	14.26	0.117	0.240	1.826	0.114	0.030	0.112	28.580
15	pi	15.40	0.053	1.224	1.224	12.14	0.095	0.280	0.972	0.141	0.006	0.104	21.900
15	di	15.14	0.032	0.977	0.488	12.90	0.099	0.224	1.544	0.119	0.035	0.120	20.440
20	pd	29.04	0.555	1.475	4.773	19.12	0.187	0.666	1.958	0.177	0.014	0.167	64.240
20	dd	20.02	0.121	1.392	1.579	15.37	0.140	0.353	1.060	0.116	0.051	0.124	32.160
20	pi	25.30	0.421	1.263	2.378	15.84	0.161	0.490	1.406	0.091	0.011	0.150	44.620
20	di	17.54	0.122	0.179	0.722	14.06	0.131	0.249	0.870	0.085	0.092	0.124	21.000

*Extraídos con 6 mL de HNO_3 1N, n=3.

En el análisis de las gráficas de tendencia (Apéndice B), no mostró uniformidad en el comportamiento de los elementos que se encuentran en mayor concentración a los diferentes tiempos de agitación. Para los elementos que se encontraron en menor concentración se observó una mayor detección de masa a los 20 min. Por tal motivo se decidió elegir el tiempo de agitación de 20 min como tiempo de extracción de las muestras, para las pruebas posteriormente realizadas.

4.1.4. Condiciones óptimas de análisis

Las condiciones óptimas de análisis de los RIDAF se presentan en las Tablas XII y XIII.

Tabla XII. Condiciones del ICP-OES Optima 4300DV Perkin Elmer.

Flujo de Argón (plasma)	15 L/ min
Flujo del nebulizador	0.8 L/ min
Flujo del gas auxiliar	0.8 L/ min
Radiofrecuencia	1300 KW
Tiempo de integración	60 s

Tabla XIII. Condiciones del Análisis de RIDAF en el ICP-OES Optima 4300DV Perkin Elmer.

Volumen de extracción	6 mL
Tiempo de agitación	20 min
Modalidad del plasma	Axial

4.1.6. Concentraciones de los estándares

Las concentraciones inicialmente propuestas fueron modificadas, en base a los resultados de las primeras pruebas experimentales hechas con los 3 calibres utilizados en el trabajo (0.22 RL, 9 mm y 0.45") y quedaron como sigue, Tabla XIV:

Tabla XIV. Concentraciones en ppb de los estándares de multielementos.

Elemento	Est 1	Est 2	Est 3	Est 4	Est 5	Est 6
Al	500	1000	2000	3000	4000	5000
B	20	50	100	150	200	300
Ba	20	50	100	200	300	500
Cu	100	200	300	500	750	1000
Mg	800	1000	1500	2000	3000	4000
Mn	20	30	40	50	80	1000
Ni	20	30	50	100	150	200
Pb	50	200	300	500	750	1000
Sb	20	30	50	100	150	200
Hg	50	100	150	200	300	500
Se	20	30	40	50	80	100
Ti	20	30	40	50	60	70
Zn	2000	3500	5000	7500	10000	12000

4.2. Validación

Las gráficas de calibración de cada uno de los elementos estudiados se presentan en el Apéndice C.

Se probaron los parámetros de validación para ambas modalidades del plasma y se eligió la axial. Los valores de cada parámetro en la modalidad axial obtenidos se reportan en la Tabla XV.

Tabla XV. Parámetros de validación, modalidad del plasma axial.

Elemento	Coeficiente de correlación n=3	LD ppb n=3	LC ppb n=3	CV (%) Instrumenta n=7	CV (%) Método n=7
Al	0.999833	1.451	4.838	0.630	3.820
B	0.998907	0.089	0.296	1.070	3.310
Ba	0.999872	0.002	0.008	0.620	7.040
Cu	0.999977	1.566	5.219	0.820	8.470
Mg	0.999998	0.014	0.046	0.520	2.560
Mn	0.999300	1.012	3.373	0.410	5.400
Ni	0.999571	0.854	2.846	2.350	10.210
Pb	0.999927	6.542	21.808	1.290	9.030
Sb	0.999789	13.089	43.631	6.030	12.620
Se	0.996549	673.745	2245.818	27.910	44.180
Ti	0.999718	0.056	0.185	0.780	5.460
Zn	0.997512	2.469	8.230	0.500	6.140
Hg	0.998023	1.459	4.930		

4.3. Porcentajes de recuperación

Los porcentajes de recuperación obtenidos para muestras tomadas de palmas y dorsos se muestran en la Tabla XVI.

Tabla XVI. Porcentajes de recuperación. Concentraciones en ppb.

	Cu	Sb	Ba	B	Zn	Mn	Mg	Ni	Se	Al	Ti
Agregado en ppb	1500	150	500	150	7500	80	2000	150	50	3000	70
% recup palma	83.2	19.4	19.4	28.3	102.8	46	116.7	33.7	9.2	15.4	44.4
CV	16.5	14.4	15.3	15.7	23.9	14.2	19.7	7.5	138.7	12.5	20.3
% recup dorso	109.1	23.9	27.3	31.6	98.8	54.3	234.0	39.7	ND	16.8	48.5
CV	17.8	23.3	19.1	15.6	25.0	14.3	13.0	14.9	-	7.3	19.9

n=5

4.4. Concentraciones de metales en muestras de disparo

En las Tablas XVII a la XXII se presentan los resultados de las concentraciones de metales en ppb obtenidas para cada uno de los calibres estudiados. En las tablas se especifica la región de la mano a la que pertenece la muestra, así como, el número de disparos realizados.

4.5. Muestreo en la población ocupacionalmente expuesta en la Cd. de Monterrey, N.L.

En las Tablas XXIII a la XXVI se presentan los resultados de las concentraciones de metales en ppb obtenidas del rastreo realizado a la población con contaminación ocupacional. En las tablas se especifica la región de la mano a la que pertenece la muestra, así como la ocupación a la cual pertenece.

4.6. Valores de referencia positivo para el patrón de RIDAF.

Se estableció el patrón positivo de RIDAF a partir de los datos obtenidos, Tabla XXVII.

Tabla XXVII. Valores de referencia positivos ICP-OES, concentraciones en ppb.

(+) EEA	130	150	100	60	30	50	4000
Elementos	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**Ti**	**Hg**	**Al**

Se realizó una prueba t de student, para demostrar estadísticamente que la población no contaminada, tiene valores de concentración diferentes a los valores de referencia establecidos en este trabajo. [48]

Tabla XXVIII. Resultados de la prueba t.

Negativo vs Referencia t_{Cu}	Negativo vs Referencia t_{Pb}	Negativo vs Referencia t_{Sb}	Negativo vs Referencia t_{Ba}	Negativo vs Referencia t_{Al}	Negativo vs Referencia t_{Ti}	Negativo vs Referencia t_{Hg}
-27.43	-52.12	-2.76	-28.04	-0.73	-75.57	-5.33

n=12

t de tablas$_{95\%}$ ± 2.22

4.7. Aplicación del método desarrollado a muestras reales.

En el Laboratorio de Química Forense de la Dirección de Servicios Periciales de la PGJ del estado de N.L., en el mes de febrero se recibieron 47 solicitudes para determinar RIDAF.

A continuación se muestran ejemplos de los resultados del análisis con el método establecido.

Ejemplos:

(+) EEA	**130**	**150**	**100**	**60**	**30**	**50**	**4000**
Muestra FEB020204	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**Ti**	**Hg**	**Al**
pd	2700	807	48.8	330	107	56.3	6420
dd	1000	490	13.3	293	85.5	52.6	5480
pi	310	164	15.3	104	57.1	58.2	1240
di	760	346	22.9	177	75.5	56.2	2870

Concentraciones en ppb

Resultado EEA: Positivo

La muestra FEB020204 presenta residuos metálicos de arma de fuego.

(+) EEA	130	150	100	60	30	50	4000
Muestra FEB030204	Cu	Pb	Sb	Ba	Ti	Hg	Al
pd	236	40.5	5.22	70.4	30.9	67.3	1710
dd	210	65.8	0	130	31.8	65.9	3400
pi	243	61.9	17.5	126	32.4	63.5	4150
di	694	150	16.3	262	43.1	67.5	5890

Resultado EEA: Negativo

La muestra FEB030204 no presenta residuos de disparo de arma de fuego.

Tabla XVII. Concentraciones en ppb del análisis por ICP-OES de 1 disparo Calibre 0.22" RL marca "Águila".

A0.22pd	Cu	Pb	Sb	Ba	B	Zn	Mn	Mg	Ni	Se	Al	Ti	Hg
0h	335.7	249.7	7.2	75.1	39.8	9516.7	105.3	1746.7	55.4	2.3	1307.0	26.0	13.2
1h	204.3	762.2	0.0	45.1	7.2	6723.3	17.6	2380.0	18.3	0.0	383.7	19.2	0.7
3h	302.0	91.9	11.0	36.3	30.6	4723.3	28.2	3476.7	46.3	0.0	781.7	15.6	63.0
5h	717.7	272.0	31.2	73.6	46.6	5533.3	67.5	4156.7	107.7	0.0	1963.3	28.8	58.0
7h	207.7	76.6	43.0	69.8	43.4	8860.0	83.1	5816.7	39.7	0.0	1142.7	25.1	66.3
A0.22dd	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	513.4	107.6	3.8	31.0	63.0	3464.0	56.7	1017.0	51.7	1.9	767.0	18.5	23.9
1h	118.2	124.4	0.0	41.8	4.0	5060.0	10.4	2380.0	10.7	0.0	459.7	24.7	0.0
3h	118.0	68.3	15.8	26.8	24.8	3790.0	18.3	2833.3	22.2	0.0	622.7	14.9	60.2
5h	279.7	149.6	22.1	46.6	30.4	3010.0	38.0	2810.0	53.7	0.0	1423.0	21.3	57.9
7h	78.1	58.7	35.4	39.6	33.4	6453.3	54.0	4040.0	20.0	0.0	706.3	18.6	64.5
A0.22pl	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	116.5	266.3	3.5	76.7	23.4	4553.3	40.1	1303.3	22.3	0.0	799.0	19.8	26.2
1h	178.0	36.9	0.0	22.2	4.4	4073.3	6.1	1826.7	13.0	0.0	301.7	19.5	1.0
3h	345.7	86.1	19.4	35.2	28.8	4240.0	25.1	3016.7	35.3	0.0	706.3	15.0	59.5
5h	421.7	219.2	26.1	64.5	40.5	3837.5	58.7	3382.5	88.7	0.0	1993.3	26.2	57.7
7h	221.1	68.6	36.7	51.7	33.9	6813.3	54.2	4650.0	31.4	0.0	758.0	18 9	64 0
A0.22dl	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	167.6	62.3	3.0	25.7	71.6	4450.0	35.9	1167.0	32.1	4.4	783.0	19.0	27.6
1h	104.7	27.9	0.0	21.6	5.2	5386.7	8.0	2180.0	7.8	0.0	370.7	18.3	0.0
3h	129.0	60.4	17.2	22.2	24.4	2793.3	16.5	2630.0	22.3	0.0	546.0	15.3	59.1
5h	234.3	164.3	26.7	41.7	32.0	2826.7	38.0	2780.0	46.9	0.0	1720.0	24.7	58.1
7h	89.3	54.7	36.7	33.8	39.0	6130.0	37.1	4056.7	23.4	0.0	638.7	17.1	64.2

Tabla XVIII. Concentraciones en ppb del análisis por ICP-OES de 3 disparos Calibre 0.22" RL marca "Águila".

B0.22pd	Cu	Pb	Sb	Ba	B	Zn	Mn	Mg	Ni	Se	Al	Ti	Hg
0h	306.6	831.7	4.9	269.6	6.8	6996.7	48.7	1860.0	28.7	2.9	895.7	17.6	14.9
1h	328.0	1319.7	15.6	208.7	24.2	6293.3	17.1	1736.7	15.5	0.0	1261.7	37.1	66.3
3h	275.7	235.7	18.6	39.1	40.0	7360.0	31.2	3023.3	39.2	0.0	678.3	17.2	58.5
5h	1034.0	281.3	26.0	102.9	69.9	5256.7	125.0	3886.7	201.5	0.0	2470.0	25.7	57.1
7h	250.7	141.0	49.0	39.5	36.2	5780.0	63.7	3176.7	52.6	0.0	1179.7	21.1	64.8
B0.22dd	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	146.9	632.0	4.8	135.2	5.4	6663.3	29.5	1740.0	13.4	6.2	848.3	21.4	27.2
1h	157.0	517.0	4.2	97.5	19.3	5226.7	12.0	1546.7	11.8	0.0	881.0	34.3	63.3
3h	138.1	125.4	9.7	28.1	29.1	5736.7	23.9	3180.0	22.3	0.0	533.0	15.7	58.5
5h	277.7	112.1	17.4	37.5	34.4	2690.0	50.5	2613.3	61.7	0.0	1138.3	16.5	58.0
7h	47.7	53.3	39.4	16.5	22.0	4386.7	33.7	2603.3	29.5	0.0	661.7	13.8	65.8
B0.22pi	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	245.6	91.6	0.5	27.4	6.7	4650.0	39.3	1563.3	19.9	0.5	954.3	15.6	24.9
1h	237.0	264.7	0.0	55.7	18.5	4646.7	8.5	1346.7	13.1	0.0	1260.7	32.9	64.0
3h	202.5	218.2	22.1	36.8	35.5	6630.0	29.1	2953.3	30.3	0.0	668.0	23.8	58.3
5h	212.0	257.3	28.8	97.4	68.1	4393.3	116.0	3646.7	166.1	0.0	2406.7	26.3	57.2
7h	194.3	98.8	45.1	30.7	32.0	4220.0	44.1	2736.7	70 9	0.0	1031.7	18 3	65.2
B0.22di	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	148.0	48.9	6.9	22.7	3.4	4816.6	23.0	1740.0	12.2	8.4	812.3	22.2	28.4
1h	109.9	61.8	7.1	16.3	16.0	3596.7	6.6	1216.7	9.0	0.0	760.3	30.4	64.0
3h	112.4	101.8	20.9	23.0	26.0	5186.7	23.9	2870.0	16.9	0.0	463.3	15.6	58.5
5h	227.7	115.6	20.9	40.5	36.4	2480.0	52.1	2473.3	53.0	0.0	1151.7	17.2	58.0
7h	150.4	83.4	40.2	31.6	27.8	4580.0	53.9	2650.0	39.6	0.0	1030.3	18.5	64.6

Tabla XIX. Concentraciones en ppb del análisis por ICP-OES de 1 disparo Calibre 9mm marca "CCI Blazer".

A9pd	Cu	Pb	Sb	Ba	B	Zn	Mn	Mg	Ni	Se	Al	Ti	Hg
0h	1334.3	398.0	50.3	293.3	25.8	6050.0	91.4	1640.0	114.4	0.0	1114.7	43.9	84.4
1h	163.5	124.4	11.0	61.6	7.7	4833.3	16.0	1263.3	19.6	0.0	715.0	27.4	62.3
3h	443.2	57.3	9.5	26.9	19.7	4943.3	28.4	3183.3	40.6	0.0	602.3	11.1	65.9
5h	592.0	165.0	12.0	77.1	57.7	6850.0	86.2	4393.3	157.1	0.0	1766.7	88.9	59.3
7h	955.3	148.8	10.8	89.1	53.3	6273.3	102.1	3676.7	350.1	0.0	2020.0	37.9	60.3
A9dd	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	314.3	368.6	80.2	436.3	23.3	6546.6	67.4	1586.7	108.4	0.0	999.0	38.6	81.5
1h	105.9	131.3	14.4	139.6	6.1	4413.3	14.3	1236.7	14.6	0.0	678.3	27.8	62.6
3h	139.8	73.1	16.4	22.1	16.1	3790.0	20.3	2790.0	23.0	0.0	504.3	11.0	62.1
5h	164.3	53.6	9.9	27.5	27.0	3823.3	30.2	3396.7	51.5	0.0	651.3	31.7	60.3
7h	378.0	71.3	7.9	44.9	34.1	4280.0	53.2	3226.7	87.6	0.0	1402.3	20.3	60.8
A9pi	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	215.3	413.6	74.9	652.6	19.4	4376.6	35.8	1476.7	49.7	12.8	876.7	26.2	83.7
1h	140.2	53.9	3.2	24.8	5.1	3813.3	11.7	1245.0	14.7	0.0	733.0	28.9	62.8
3h	643.0	72.8	12.8	37.1	21.3	3990.0	29.0	3266.7	31.0	0.0	665.7	12.4	61.3
5h	391.7	123.5	12.9	50.6	42.1	3640.0	59.0	3353.3	171.8	0.0	1241.0	46.6	59.7
7h	759.3	166.3	5.5	91.8	59.9	5446.7	93.9	3710.0	189.1	0.0	1996.7	29.1	60.4
A9di	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	104.2	119.4	13.7	122.7	22.4	5553.3	35.1	1600.0	13.4	0.0	875.0	24.0	85.4
1h	86.8	26.6	1.8	17.3	3.0	3633.3	10.8	1055.7	14.1	0.0	576.0	29.6	63.7
3h	160.3	40.3	11.8	16.2	15.5	3060.0	19.9	2590.0	16.1	0.0	485.0	12.3	61.0
5h	116.5	41.7	10.6	16.9	21.4	2596.7	22.9	2460.0	44.6	0.0	506.3	18.7	60.2
7h	399.0	62.4	12.2	45.2	28.1	3606.7	43.2	3186.7	63.1	0.0	1291.0	24.6	60.7

Tabla XX. Concentraciones en ppb del análisis por ICP-OES de 3 disparos Calibre 9mm marca "CCI Blazer".

B9pd	Cu	Pb	Sb	Ba	B	Zn	Mn	Mg	Ni	Se	Al	Ti	Hg
0h	743.0	379.3	31.2	225.0	54.3	5946.7	71.3	2100.0	67.9	6.9	946.6	32.3	72.7
1h	199.7	129.0	19.3	301.0	0.0	1700.0	11.1	1506.7	15.5	0.0	342.0	12.0	62.4
3h	728.7	129.1	15.5	38.3	34.9	4360.0	42.2	2493.3	90.4	0.0	2561.3	12.3	60.2
5h	1028.0	173.7	19.7	88.2	48.3	7923.3	76.0	3983.3	121.3	0.0	1776.7	50.8	59.7
7h	325.8	50.2	8.5	40.2	19.4	7820.0	34.3	4413.3	32.7	0.0	667.3	15.7	62.3
B9dd	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	419.3	590.3	93.1	622.7	25.8	5890.0	38.8	1690.0	84.0	13.6	849.0	29.4	75.1
1h	290.7	96.4	16.5	165.0	0.0	1506.7	8.3	1553.3	11.2	0.0	339.3	12.7	62.3
3h	234.7	71.4	14.5	20.2	22.8	3363.3	25.2	2376.7	30.5	0.0	1009.3	12.2	60.6
5h	298.8	129.1	12.8	34.4	36.5	4900.0	36.4	3036.7	42.2	0.0	947.0	32.0	50.0
7h	79.6	32.8	5.0	28.9	16.5	5606.7	24.1	3940.0	18.1	0.0	486.7	14.5	61.7
B9pi	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	427.3	306.3	24.3	272.9	94.8	2568.5	68.7	1980.0	47.0	0.0	990.7	27.6	73.9
1h	136.5	23.5	0.0	32.0	0.0	1026.3	5.9	1267.7	11.0	0.0	264.0	10.8	63.5
3h	573.3	122.4	13.5	35.9	32.3	2913.3	40.9	2393.3	77.7	0.0	1259.3	14.6	60.2
5h	812.7	146.7	13.9	64.6	39.2	5340.0	59.0	3410.0	102.0	0.0	1423.3	47.3	59.8
7h	258.0	44.7	9.7	31.3	18.8	5066.7	28.6	3676.7	28.3	0.0	592 0	15.8	61.5
B9di	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	144.7	181.8	10.7	120.9	95.6	4646.6	33.4	1516.7	16.6	11.5	776.0	21.5	75.5
1h	71.7	13.9	0.0	15.4	0.0	1008.7	5.4	1183.3	8.1	0.0	246.3	11.0	63.1
3h	194.3	70.5	13.7	21.8	23.3	2210.0	30.8	2213.3	32.6	5.0	1272.0	14.9	60.4
5h	271.3	78.4	15.8	31.2	24.8	4323.3	31.6	2853.3	43.3	0.0	962.3	32.4	60.3
7h	89.0	30.0	2.2	21.4	17.2	4773.3	21.8	3483.3	15.3	0.0	423.3	14.4	61.5

Tabla XXI. Concentraciones en ppb del análisis por ICP-OES de 1 disparo Calibre 0.45" marca "CCI Blazer".

A45pd	Cu	Pb	Sb	Ba	B	Zn	Mn	Mg	Ni	Se	Al	Ti	Hg
0h	1334.3	398.0	50.3	293.3	25.8	6050.0	91.4	1640.0	114.5	0.0	1114.7	44.0	84.4
1h	530.3	813.3	88.3	395.3	9.5	3910.0	18.5	2603.3	49.0	0.0	406.0	9.1	0.0
3h	860.7	468.7	19.5	46.7	29.5	4500.0	39.6	2926.7	55.7	0.0	652.3	8.9	62.6
5h	589.7	112.1	0.0	69.9	23.5	8140.0	52.8	4233.3	60.0	0.0	1453.7	50.9	61.1
7h	558.7	204.7	53.1	38.6	22.1	7520.0	38.6	3680.0	36.6	0.0	1053.3	27.0	65.9
A45dd	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	215.4	413.7	75.0	652.7	19.4	4376.7	35.9	1476.7	49.7	12.9	876.7	26.2	83.7
1h	168.3	372.0	120.2	565.0	2.4	1803.3	6.9	1910.0	19.5	0.0	280.0	7.4	0.0
3h	142.3	113.8	8.7	20.4	14.0	2960.0	21.4	2243.3	16.7	0.0	328.0	7.9	62.7
5h	150.1	59.7	7.2	47.9	15.0	5346.7	34.6	4276.7	34.3	0.0	1036.0	44.5	61.8
7h	88.3	94.7	42.9	21.3	15.3	5916.7	26.8	3363.3	20.0	0.0	709.0	20.5	66.4
A45pl	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	314.3	368.7	80.3	436.3	23.1	6546.7	67.4	1586.7	108.5	0.0	999.0	38.5	81.5
1h	176.0	31.7	0.0	30.0	4.6	2100.0	5.4	2133.3	16.8	7.8	260.0	8.1	0.0
3h	313.3	100.4	4.5	22.2	18.4	2736.7	26.1	2396.7	21.6	0.0	483.3	9.2	62.8
5h	492.0	136.6	3.5	74.2	29.7	6483.3	55.1	4360.0	72.5	0.0	1370.0	49.9	58.6
7h	900.7	174.8	34.6	33.4	21.4	5816.7	33.5	3190.0	33.1	0.0	983.7	24.7	65.4
A45di	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	104.3	119.4	13.7	122.8	22.4	5553.3	35.1	1600.0	13.5	0.0	875.0	24.0	85.4
1h	97.0	34.5	3.8	35.2	2.8	1406.7	4.2	1756.7	8.8	0.0	193.3	7.7	0.0
3h	211.3	48.0	9.6	15.1	13.8	3036.7	22.3	2126.7	18.3	0.0	339.7	7.6	62.9
5h	178.0	67.5	0.0	41.3	15.5	5013.3	33.5	4240.0	32.2	0.0	965.3	44.3	61.3
7h	176.0	56.6	31.1	15.0	13.6	4366.7	22.1	2913.3	16.2	0.0	602.0	18.4	66.1

Tabla XXII. Concentraciones en ppb del análisis por ICP-OES de 3 disparos Calibre 0.45" marca "CCI Blazer".

B45pd	Cu	Pb	Sb	Ba	B	Zn	Mn	Mg	Ni	Se	Al	Ti	Hg
0h	1112.5	757.5	180.0	1100.0	23.9	7095.0	40.2	2395.0	124.1	0.0	1132.5	25.3	8.6
1h	1060.0	482.0	57.2	316.0	20.2	8170.0	90.0	2800.0	110.0	0.0	1020	30.3	79.7
3h	587.0	151.3	20.2	111.0	13.9	3956.7	26.7	2840.0	76.1	0.0	541.7	23.6	68.4
5h	1470.0	207.5	14.2	66.3	186.2	4905.0	65.5	1735.0	22.0	0.0	1655.0	32.1	26.5
7h	489.5	108.9	35.2	29.6	48.7	5800.0	34.9	3120.0	44.9	0.0	853.0	19.7	66.5
B45dd	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	250.5	758.0	226.0	1233.5	15.2	5095.0	12.7	1925.0	74.8	0.0	742.0	13.9	1.6
1h	319.0	863.0	218.0	1170.0	13.5	4300.0	44.9	1760.0	16.5	0.0	735.0	28.3	84.0
3h	126.7	350.8	125.0	541.7	148.2	3283.3	17.0	2215.3	47.4	0.0	429.0	18.8	69.3
5h	952.5	175.0	11.0	42.2	95.6	3540.0	38.5	3140.0	13.0	0.0	1995.0	27.1	41.1
7h	140.7	86.2	34.4	18.5	49.1	4410.0	23.6	2895.0	26.0	0.0	617.5	17.6	65.9
B45pi	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	467.0	714.7	101.4	629.6	24.0	5193.3	68.9	1950.0	41.2	0.0	944.7	29.2	83.7
1h	281.0	120	0.0	72.8	16.1	3820.0	20.1	1960.0	35.6	0.0	692	17.3	0.2
3h	354.8	49.7	4.2	35.8	10.4	3026.7	23.7	2396.7	36.6	0.0	526.3	20.3	70.7
5h	1873.0	428.5	28.0	343.5	203.3	7885.0	56.0	2990.0	18.0	0.0	2550.0	23.4	21.8
7h	377.0	74.1	41.9	29.6	73.2	6880.0	38.6	3030.0	44.3	0.0	986.5	22.3	66.0
B45di	**Cu**	**Pb**	**Sb**	**Ba**	**B**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ni**	**Se**	**Al**	**Ti**	**Hg**
0h	81.2	42.5	0.0	28.7	12.9	4140.0	38.2	1640.0	8.3	0.0	582.0	17.4	84.6
1h	166.0	291.8	36.3	331.5	21.5	4300.0	8.4	1643.3	28.0	0.0	666.0	15.2	12.0
3h	123.6	167.2	18.1	180.1	17.2	4220.0	23.3	1641.7	18.1	0.0	624.0	16.3	48.3
5h	584.5	249.0	0.0	65.6	85.6	6760.0	41.6	2915.0	27.4	0.0	1205.0	31.3	42.9
7h	146.0	39.6	27.9	12.3	67.8	4665.0	23.1	2895.0	27.5	0.0	702.0	17.1	66.1

Tabla XXIII. Resultados de muestreo poblacional. Palma derecha, concentraciones en ppb.

	Cu	Pb	Sb	Ba	B	Zn	Mn	Mg	Ni	Al	Ti	Hg
Jardineros	535.3	322.1	26.9	115.1	23.7	3432.9	21.9	3791.4	78.3	497.9	21.5	62.4
Pintores	185.8	208.7	6.3	945.7	23.4	5705.8	64.3	2446.9	41.5	2041.4	137.9	54.6
Químicos	1454.5	190.8	6.2	65.7	86.5	7065.0	35.6	3120.0	606.3	1187.8	26.6	56.5
Electricistas	252.0	429.5	5.6	1545.0	23.4	7290.0	43.7	3275 0	38.8	2445.0	82.2	54.1
Mecánicos	196.0	1969.0	11.7	1247.1	86.8	7175.0	28.2	3265.0	424.3	1059.3	22.0	56.1
Plomeros	82.3	143.8	49.9	941.7	30.7	4237.0	29.9	2590.0	89.1	6194.2	100.6	48.1
Herreros	2218.7	889.2	46.5	1038.4	50.6	3036.1	29.0	555.5	605.1	1751.0	121.8	88.5
Soldadores	210.1	5238.6	15.8	477.6	35.8	11816.8	47.2	270094	51.3	7317.9	18.3	41.8
Gasolineros	1828.3	2143.8	149.9	174.7	65.0	24237.0	19.9	12590.0	189.1	3194.2	10.6	23.1
Negativos	9.0	7.8	71.2	16.2	7.0	290.3	0.2	47.6	4.1	130.9	2.3	52.4

Tabla XXVI. Resultados de muestreo poblacional. Dorso derecho, concentraciones en ppb.

	Cu	Pb	Sb	Ba	B	Zn	Mn	Mg	Ni	Al	Ti	Hg
Jardineros	328	292	27.2	356.0	4.0	7980.0	76.0	3200.0	77.7	667	16.7	41.2
Pintores	173.6	196.1	2.3	982.5	28.3	4837.5	57.4	2967.5	222.0	2230.0	93.9	55.5
Químicos	284.4	80.9	5.6	50.5	34.2	4000.0	21.8	2785.0	227.3	1765.0	26 9	57.1
Electricistas	195.0	163.0	13.0	797.8	26.5	4842.5	36.6	3047.5	152.6	2057.5	46.3	53.7
Mecánicos	84.6	1919.1	14.6	942.0	34.6	4002.5	22.4	2855.0	159.2	1656.8	22.6	57.2
Plomeros	102.1	429.4	45.6	171.2	53.8	3909.1	22.5	2332.1	195.8	1842.8	44.5	50.5
Herreros	3143.5	956.1	33.0	855.3	37.5	1214.7	23.2	495.6	294.3	1247.4	308.8	90.6
Soldadores	93.9	1940.9	10.8	1232.6	17.3	7279.2	53.0	16206.5	64.9	4315.5	21.7	52.8
Gasolineros	1102.1	1429.4	145.6	71.2	52.9	17909.1	21.5	27532.1	197.8	4842.8	14.5	35.5
Negativos	20.0	6.3	71.2	21.4	9.0	273.2	0.0	44.6	7.0	85.9	0.5	51.4

Tabla XXV. Resultados de muestreo poblacional. Palma izquierda, concentraciones en ppb.

	Cu	Pb	Sb	Ba	B	Zn	Mn	Mg	Ni	Al	Tl	Hg
Jardineros	221.3	252.5	19.7	204.1	16.4	3310.8	20.5	2336.9	55.3	411.3	17.6	30.0
Pintores	385.0	344.5	7.6	1350.0	60.0	6610.0	131.0	3362.5	123.8	3600.0	188.3	46.5
Químicos	1305.8	141.5	5.7	65.7	79.6	4715.0	30.0	2832.5	403.5	1129.3	26.0	56.6
Electricistas	357.0	255.3	15.7	1839.5	53.8	6630.0	65.6	3470.0	84.7	3337.5	88.3	44.7
Mecánicos	160.9	1872.0	12.0	846.8	78.2	4702.5	25.8	2902.5	276.6	1048.3	22.1	55.7
Plomeros	64.0	57.3	50.5	860.0	25.9	2397.1	32.0	1610.0	35.1	3484.9	87.5	45.7
Herreros	1141.6	760.9	35.6	574.8	49.9	1377.9	55.5	587.1	354.8	1357.7	109.9	159.4
Soldadores	541.1	3185.9	3.1	1392.2	48.5	6821.9	64.8	12943.6	47.4	3944.9	26.8	47.4
Gasolineros	964.0	1527.3	150.5	86.0	30.7	12397.1	23.0	11610.0	135.1	1484.9	17.5	38.7
Negativos	8.1	5.3	74.1	15.0	4.2	172.3	0.5	27.9	2.5	107.6	1.9	51.5

Tabla XXVI. Resultados de muestreo poblacional. Dorso izquierdo, concentraciones en ppb.

	Cu	Pb	Sb	Ba	B	Zn	Mn	Mg	Ni	Al	Tl	Hg
Jardineros	330.8	285.3	18.2	139.2	25.3	2317.5	18.9	2325.2	65	407.2	19.3	36.8
Pintores	287.5	179.8	4.6	328.0	31.8	4402.5	59.5	2700.0	74.7	2397.5	95.4	53.7
Químicos	324.0	74.5	4.4	41.3	34.4	3307.5	18.7	2350.0	207.4	1067.0	24.7	56.6
Electricistas	176.7	294.5	16.3	820.3	30.6	4395.0	37.6	2772.5	51.6	2237.5	48.8	52.0
Mecánicos	77.7	2317.5	17.0	1339.2	35.6	3292.5	21.3	2357.5	140.8	991.0	21.6	56.7
Plomeros	103.6	501.9	53.3	317.0	55.0	3822.8	26.8	2747.9	162.4	2298.5	49.6	53.3
Herreros	1965	903.3	43.9	328.4	22.6	869.7	27.5	348.5	176.5	1182.4	244.2	97.2
Soldadores	130.3	1544.7	4.2	866.9	11.9	1421.0	54.6	6122.3	30.5	1716.6	13.0	23.3
Gasolineros	1204	501.9	93.3	73.0	37.8	11822.8	16.8	21747.9	142.4	998.5	9.6	22.3
Negativos	21.3	12.9	72.8	4.5	10.7	263.2	0.0	48.7	7.1	105.0	18.1	49.6

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN

Este trabajo se desarrolló en respuesta a la problemática analítica que se tenía en la determinación de RIDAF dentro del Laboratorio de Química Forense de la Dirección de Servicios Periciales de la PGJ del Estado de N.L., por lo que el objeto de esta investigación fue el desarrollar y validar un método por ICP-OES para la determinación de residuos metálicos de disparo con Arma de Fuego.

5.1. Desarrollo y optimización de las condiciones de análisis

Como primer paso se planteó el aumentar el número de elementos rastreables en el análisis. Se partió de un estudio previo y de revisiones bibliográficas; una vez seleccionados los elementos a analizar, se eligieron y ajustaron las longitudes de onda de máxima emisión para cada uno. Las gráficas de calibración inicialmente propuestas

se modificaron en base a resultados experimentales de las concentraciones obtenidas en pruebas de disparo hechas para los tres calibres contemplados en el estudio (0.22" RL, 9 mm y 0.45"), esto debido a que no todos los elementos se encuentran presentes en concentraciones similares.

La modalidad elegida en el ICP-OES para llevar a cabo el análisis de RIDAF en nuestro estudio fue la axial, ya que ésta presenta una mayor respuesta en cuentas por segundo que la modalidad radial en todos los casos; la elección de esta modalidad nos permitió el alcance de límites de detección y cuantificación más bajos en todos los elementos incluidos; sin embargo, en aquellas muestras con altas concentraciones de metales se presentan problemas de saturación, por lo que el modo radial nos permite tener una alternativa de análisis de forma simultánea.

5.2. Aumento de los elementos rastreables

De los elementos propuestos para el aumento de metales rastrables en pruebas de RIDAF, se elimina el selenio debido a que los límites de detección y cuantificación encontrados, están por arriba de las cantidades encontradas en el estudio del contenido metálico de casquillos del cual se partió; en consecuencia, no se encontró señal para este elemento en el análisis de los disparos realizados, además de encontrar valores de porcentajes de recuperación bajo y altos coeficientes de variación.

El zinc, boro, níquel, manganeso y magnesio, debido a su ubicuidad hacen que los valores encontrados en el muestreo poblacional en todos los grupos, arrojen valores de concentración similares o superiores a los encontrados en los voluntarios que

accionaron armas de fuego en los calibres analizados; esto sugiere, que aún y que estos elementos están presentes en los fulminantes, su concentración en las manos, en el caso de haber realizado disparo, no proporcionan información útil para el rastreo de REDAF. Por tanto, los elementos que quedaron incluidos en el análisis de RIDAF fueron: plomo, cobre, bario, antimonio, mercurio, titanio y aluminio.

5.3. Validación

La evaluación del desempeño del método desarrollado se hizo a partir de las gráficas de calibración.

5.3.1. Límites de detección y cuantificación, Tabla XVI

Los valores obtenidos en la evaluación de estos parámetros de validación, fueron adecuadamente aceptables para todos los elementos a excepción del selenio, que presenta tanto límites de detección como de cuantificación muy superiores a las concentraciones esperadas en las muestras de residuo de disparo; esto se podría explicar ya que el método de análisis de primera elección para este elemento es la generación de hidruros.

5.3.2. Precisión

Los coeficientes de variación se determinaron, para evaluar el desempeño del método y del instrumento; se establecieron para el aluminio, plomo, cobre, boro, bario, magnesio, manganeso, titanio y zinc; estos valores están por debajo de lo marcado en la AOAC [47], considerado para el rango de trabajo seleccionado, Tabla XVI.

El antimonio presenta valores ligeramente altos para el coeficiente de variación del método, Tabla XV; según lo aceptado por la AOAC[47] se debe de encontrar por debajo del 11 % y el valor obtenido fue de 12.62 %.

Los coeficientes de variación del análisis de selenio tanto instrumental como del método fueron altos, por lo que no es posible determinar si está presente o no en las muestras analizadas con un buen grado de confianza.

5.3.3. Porcentajes de recuperación

En cuanto al porcentaje de recuperación obtenido para cada analito, se evaluó la técnica de la toma de muestra, Tabla XVI. De los valores obtenidos en las palmas fueron aceptables únicamente los de magnesio, zinc y cobre; los ocho restantes presentan valores bajos; mientras que en los dorsos, el cobre y el zinc presentaron valores que caen dentro de lo marcado en los lineamientos de la AOAC [47], que marca como porcentaje de recuperación entre 80 y 110 % para la cantidad de muestra analizada; los restantes nueve presentaron valores inferiores al 80%; sin embargo las precisiones fueron aceptables.

La evaluación del porcentaje de recuperación para plomo y mercurio no se llevó a cabo debido a la alta toxicidad que muestran estos dos metales en seres humanos.

5.4. Análisis de RIDAF

El selenio se encuentra presente en el fulminante de los proyectiles; sin embargo, no se detecta en los residuos de disparo usando la metodología desarrollada, por tanto,

no se incluyó en los resultados de las curvas de decaimiento hechas para cada uno de los elementos en cada calibre analizado.

5.4.1. Gráficas de decaimiento

De manera general, el comportamiento de todos los metales analizados tuvieron una disminución en su concentración conforme mayor tiempo transcurriese entre el disparo y la toma de la muestra.

El objetivo de hacer la toma de muestras a diferentes tiempos, fue tratar de establecer el tiempo máximo de detección de RIDAF en las manos del presunto, entre la ejecución del disparo y la toma de muestra. Se comprobó que a las siete horas (tiempo máximo al que se hizo la toma de las muestras) los RIDAF aún son detectables para algunas de las muestras analizadas; por lo que no fue posible precisar el tiempo que transcurre hasta que las muestras se vuelven negativas a consecuencia del desprendimiento y/o absorción de los residuos.

5.4.2. Muestreo poblacional

En el muestreo poblacional, se observó que las concentraciones obtenidas para los 13 elementos analizados en las muestras de la población ocupacionalmente expuesta presentan valores altos.

A su vez, la inclusión de un grupo sin contaminación ocupacional, nos permitió observar que dentro de este grupo únicamente el antimonio y el mercurio presentan valores altos; mientras que el resto de los metales estudiados tienen niveles muy por debajo a los observados en las muestras de residuos de disparo.

Para el establecimiento del patrón de disparo positivo, se eliminaron en total seis elementos (zinc, manganeso, magnesio, selenio, boro y níquel) de los 13 inicialmente propuestos, debido a que los valores obtenidos del estudio no arrojaron datos que nos permitieran discernir entre valores altos debidos a contaminación o a residuos de disparo.

La pistola es uno de los dos tipos de arma corta más empleada; siendo la que menos residuos genera, nos brinda la seguridad de que los límites establecidos son menores a los que se encontrarían de haberse realizado los disparos con revólver.

Estadísticamente se demostró que los valores t obtenidos de los datos experimentales, comparados con la t de tablas muestran diferencias significativas entre ambos grupos a excepción del aluminio.

5.4.3. Aplicación del método

Los valores de referencia positivos de personas que cumplen con el patrón de metales generado al accionar un arma de fuego, se estableció para siete elementos (plomo 150 ppb, cobre 130 ppb, antimonio 100 ppb, bario 60 ppb, titanio 30 ppb, mercurio 50 ppb y aluminio 4000 ppb).

La técnica para determinar RIDAF se ha simplificado notablemente; la principal ventaja es el uso de estándares de multielementos que se leen simultáneamente, lo que nos dá como resultado el ahorro de tiempo en la realización del análisis.

Con la finalidad de eliminar cualquier tipo de residuo, antes de iniciar el análisis es recomendable hacer un lavado a la tubería con HNO_3 , que a la par nos sirve para verificar el estado de las tuberías y evitar errores en las lecturas debido a taponamientos.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

6.1. Conclusiones

El objetivo general del trabajo fue Desarrollar y Validar un Método Analítico para la Determinación de Residuos Inorgánicos de Disparo con Arma de Fuego mediante Espectroscopia de Emisión Atómica Acoplado a Plasma de forma Inductiva; se cumplió satisfactoriamente para disparos provenientes de pistola.

Se establecieron los valores de referencia positivo de disparo con pistola para 7 elementos, Tabla XXVII.

La realización de las curvas de decaimiento para los 3 calibres empleados en esta investigación: 0.22" RL marca "Águila", 9 mm y 0.45" marca "CCI Blazer"; mostraron

que aún al tiempo máximo de toma de muestra empleado, la mayoría de las muestras analizadas mantienen un patrón positivo de disparo con arma de fuego tipo pistola.

El muestreo poblacional mostró la ubicuidad de algunos elementos (zinc, magnesio, manganeso, níquel y boro) inicialmente elegidos para ser considerados en el patrón de disparo de armas de fuego, por lo que se eliminaron del patrón de referencia establecido en esta investigación.

El método analítico desarrollado queda establecido como oficial en el Laboratorio de Química Forense de la Dirección de Servicios Periciales de la PGJ del Estado de N.L. para la determinación de RIDAF.

La aplicación del método desarrollado en este trabajo, ha simplificado la metodología de análisis, ahorrando tiempo en la emisión de los resultados de muestras analizadas relacionadas con averiguaciones delictuosas que involucraban armas de fuego.

6.2. Perspectivas

Se sugiere:

Ampliar el estudio de rastreo de metales en residuos de disparo de arma de fuego a municiones de otros calibres asociados a hechos delictuosos en el estado de Nuevo León.

Hacer una digestión de la muestra para elucidar cuál es la razón de un porcentaje de recuperación bajo.

Realizar curvas de decaimiento con toma de muestra a tiempos superiores a las siete horas, con la finalidad de establecer el tiempo máximo de detección de los RIDAF por ICP-OES.

Incorporar un mayor número de elementos a ser analizados en la prueba de RIDAF, tratando de encontrar aquellos elementos de tierras raras presentes, tanto en los fulminantes como en los residuos después de haberse realizado un disparo y que no se encuentren en muestreos realizados en individuos ocupacionalmente expuestos a metales.

El patrón positivo de RIDAF se estableció para disparos provenientes de pistolas; sin embargo, la dispersión de los gases en arma corta tipo revólver es mayor, y por ende hay una mayor cantidad de residuos metálicos que se depositan en las manos de quien accionó un arma, por lo que se recomienda determinar un patrón de RIDAF para este tipo de arma.

Emplear la metodología establecida por ICP-OES en conjunto con la microscopia electrónica de barrido: el ICP como prueba de escrutinio y la microscopia electrónica de barrido como prueba confirmatoria para interpretación de resultados en averiguaciones delictuosas relacionadas a armas de fuego.

En caso de disparos con armas largas, hacer un muestreo en otras zonas expuestas (cara, espalda, brazo, etc.) a RIDAF y determinar las concentraciones en estas muestras.

BIBLIOGRAFÍA

1 Garretta Jorge. Sustancias explosivas Experto en Armamento de la UTN-FRA. Santiago, Chile. 2001.

2 Tapia-Yánez M., Rascon Pacheco R.A. Mortalidad por homicidio en niños. Salud publica de México. Vol. 36, No 5 México. Septiembre-Octubre 1994.

3 Laboratorio de Química Forense. Servicios Periciales PGJ del Estado de N.L. 2003.

4 US. Department of Justice. Federal Bureau of Investigation, Washington D.C. FBI National Press Office. Uniform Crime Report at FBI.GOV. Press Release. October 27, 2003.

5 National Center for Health Statistics, Division of Vital Statistics. 2003.

6 Moreno González L.R., Balística forense 12ava edición. Editorial Porrúa 2001.

7 Di Maio V.J.M., Heridas por Arma de Fuego. Aspectos prácticos sobre las armas de fuego, balística y técnicas forenses. Ediciones La Rocca 1999.

8 Gunshot residue. An introduction to forensic firearm identification http://www.firearmsid.com

9 Maehly A.and Scrömberg L.. Chemical Criminalistics. Chapter VII Firearm Discharge Residues. 1981.

10 Reisz C. Ciencia de los Explosivos http://www.scurtynet.com. 2001.

11 LattieStone Ballistics, http://www.aeroballisticsonline.com 1999-2003.

12 Cobb P., Forensic Science. Chapter 1.Metropolitan Police Forensic Science Laboratory. 1996.

13 Maio . V. J..M. A summary of Gunshot Wounds. FBI Academy. Quantico, Va.1998.

14 Maio . V. J..M. Gunshot wounds. Practical Aspects of firearms ballistics and forensic techniques. Chapter 12 Detection of Gunshot residues. Elsevier 1992.

15 Saveiro F., Romolo P. M. Identification of gunshot residue: a critical review Forensic Science International 2001.

16 Bureau of investigation Gunshot residues and shot pattern tests, US. Department of Justice. May 1987.

17 Bartsch M. R.; Kobus H. J. and Wainwright K. P. An update on the use of the sodium rhodizonate test for the detection of lead originating from firearm discharges. Journal of Forensic Science 1996.

18 Brandone A., De Ferrari F., Pelizza P. and Signore M. The labeling of gunpowder: an approach to improve gunshot residues determination. Forensic Science International, Elsevier Scientific Publishers Ireland Ltd. 1990.

19 Skoog D., Holler James, Principios de Análisis Instrumental 5ª Edición Ed. Mc Graw Hill. 2001.

20 Renshaw G.D., Pounds C.A. Pearson and E.F. The quantitative estimation of lead, antimony and barium in gunshot residues by non-flame atomic absortion spectrophotometry Atomic Absorption Newsletter. Vol. 12, No. 2,

March- April 1973.

21 Newton J.T. Rapid determination of antimony, barium, and lead in gunshot residue via automated atomic absorption spectrophotometry. Journal of Forensic Science. April 1981.

22 Bings N. H., Bogaerts A. and Broekaert J. A. C. Atomic spectroscopy Analytical Chemistry 2002.

23 Green A.L. and. Sauve J.P The analysis of gunshot residue by atomic absorption spectrophotometry Atomic Absorption Newsletter Vol. 11, No.5, September- October 1972.

24 Wallace J.S. and McKeown W.J. Sampling procedures for firearms and/or explosives resiudes Journal of Forensic Science Society 1993.

25 Beijer R. Experiences with zincon, a useful reagent for the determination of firing range with respect to leadfree ammunition Journal of Forensic Sciences July 1994.

26 Denio D. J. Forms to document procedure in case notes- chemical tests for gunshot residues. Federal Bureau of Investigation Laboratory. AFTE Journal Vol. 29, Number 1, 1997.

27 Koons R. D., Havekost D. G. and Peters C. A. Analysis of gunshot primer residue collection swabs using flameless atomic absorption spectrophotometry: a reexamination of extraction and instrument procedures. Journal of Forensic Sciences Vol. 32 No.4 1987.

28 Boss C.B. and Fredeen K.J. Concepts, instrumentation, and techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. 2nd Edition Perkin Elmer 1999.

29 Condrate R. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry & Flame Emission Spectroscopy New York State College of Ceramics February 2000.

30 Peters C. A. The basis for compositional bullet leads comparisons Forensic Science communications.Vol.4, No.3, July 2002.

31 Koons R.D., Havekost D.G. and Peters C.A. Determination of barium in gunshot residue collection swabs using inductively coupled plasma- atomic emission spectrometry. Journal of Forensic Sciences Vol.33 No. 1 1988.

32 Coumbaros J., K. Kirkbride P.; Kobus H., Ph.D.; and Sarvas I. Distribution of lead and barium in gunshot residue particles derived from 0.22 caliber rimfire ammunition. Journal of Forensic Sciences 2001.

33 Menachem T., Nachum A..; Zeldes N. and Leist Y. A field kit for sampling gunshot resiude particles Journal of Forensic Sciences Vol. 27 No.3 July 1982.

34 Andrasko J. and Pettersson S. A simple method for collection of gunshot residues form clothing Journal of Forensic Science Society 1992.

35 Zeichner A.and Levin N. Collection efficiency of gunshot residue particles from hair and hands using double side adhesive tape. Journal of forensic Sciences. Vol.38 No.3, May 1993.

36 Goleb J.A. and Midkiff C.R. Firearms Discharge Residue. Simple Collection Techniques. Journal of Forensic Sciences 1999.

37 California Department of Justice. Bureau of Forensic Services. Gunshot Residue Collection. Physical Evidence Bulletin. 1999.

38 Mitra S. and Brukh R. Sample Preparation: An Analytical Perspective. Department of Chemistry and Enviromental Science New Jersey Institute of Technology. Newark, NJ. 2002.

39 Caballero A. ICP en la Química Forense. Análisis de Residuos de Disparo con Arma de Fuego. Contenido Metálicos de Casquillos. Congreso Latinoamericano de Química. Septiembre 2002.

40 Swartz M. and Krull I.S. Analytical Method and validation. Waters - Marcel Dekker Inc. 1997.

41 International Cooperation on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Veterinary Medicinal Products. Validation of Analytical Procedures Methodology. VICH GL2 (Validation Methodology) October 1998.

42 ICH- Q2A Guideline for Industry. Text on Validation of Analytical Procedures. March 1995.

43 ICH Guidance for Industry. Q2B Validation of Analytical Procedures: Methodology. November 1996.

44 Center for Drug Evaluation and Research (CDER). Guidance for Industry Bioanalytical methods Validation for Human Studies. U.S. Department of Health and Human Services. Food and Drug Administration. December 1998.

45 Miller J.C. and Miller J. N. Basic Statistical Methods for Analytical Chemistry Part I Statistics of Repeated Measurements Analyst. September 1988

46 Miller J. N. Basic Statistical Methods for Analytical Chemistry Part II Calibration and Regression Methods. Analyst January 1991.

47 http:// www.labcomplilance.com/methods/meth_val.htm

48 Dawson- Saunders B. and Trapo R.G. Bioestadística Médica 2a Edición. Manual Moderno 1997.

49 Marques de Cantú M. Probabilidad y Estadística para Ciencias Químico Biológicas. Editorial Mc Graw Hill 1999.