

UNIVERSIDAD DE BURGOS

Departamento de Química
Área de Química Analítica



**DETERMINACIÓN DE METALES EN RESIDUOS
DE DISPARO POR ESPECTROSCOPIA DE
ABSORCIÓN ATÓMICA**

Trabajo Fin de Grado en Química

SORAYA SORIA HERNANDO

FEBRERO 2012

EL PRESENTE TRABAJO HA SIDO REALIZADO EN EL ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS BAJO LA DIRECCIÓN DE LAS DOCTORAS SUSANA PALMERO DÍAZ Y SILVIA SANLLORENTE MENDEZ.

MI AGRADECIMIENTO A MIS PADRES POR HABERME APOYADO TODOS ESTOS AÑOS, A MIS TUTORAS SIN CUYA AYUDA Y COLABORACIÓN NO HUBIERA SIDO POSIBLE ESTE TRABAJO, ASÍ COMO A MIS COMPAÑEROS DEL ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA.

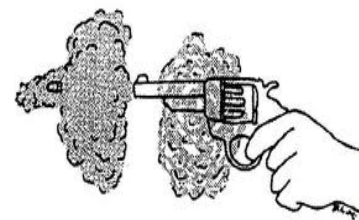
ÍNDICE

- 1. Objetivo del Trabajo.**
- 2. Introducción.**
 - 2.1 Características de los residuos de disparo.
 - 2.2 Toma de muestras
 - 2.3 Técnicas utilizadas para analizar residuos de disparo.
 - 2.3.1 Análisis cualitativo.
 - 2.3.2 Análisis cuantitativo.
- 3. Espectroscopía de absorción atómica.**
 - 3.1 Atomic absorption spectrometry.
 - 3.1.1 Instrumentation.
- 4. Parte experimental**
 - 4.1 Metodología experimental.
 - 4.2 Equipo utilizado y condiciones analíticas.
 - 4.3 Reactivos.
 - 4.4 Pruebas preliminares.
 - 4.5 Estudio de interferencias mediante un diseño de Placket-Burmann.
 - 4.6 Toma de muestras del disparo simulado.
 - 4.6.1 Tratamiento del algodón.
 - 4.6.2 Preparación de disoluciones del disparo simulado.
 - 4.7 Preparación del calibrado. Adición estándar.
 - 4.7.1 Determinación de metales en un residuo de disparo simulado.
 - 4.7.2 Determinación de metales en residuos de disparo reales.
- 5. Conclusiones.**

Anexo: Competencias para Trabajo Fin de Grado.

1. OBJETIVO DEL TRABAJO

El objetivo del presente trabajo es mejorar la cuantificación de algunos metales característicos de los residuos de disparo, tanto en disparos simulados como en muestras reales, por Espectroscopía de Absorción Atómica.



2. INTRODUCCIÓN

En todos aquellos casos en los que intervienen armas de fuego es necesario conocer quién ha disparado el arma, y que tipo de arma se ha disparado, bien para corroborar una hipótesis de suicidio, o bien para confirmar la implicación de un sospechoso en los hechos. En todos ellos la inspección ocular y la recogida de muestras son de vital importancia para obtener unos resultados fiables.

Vincular a una persona sospechosa a un crimen y recolectar la evidencia forense para probarlo son dos problemas frecuentes y serios con los que se enfrentan los investigadores de todo el mundo. Con la metodología adecuada, esta tarea puede ser más sencilla de lograr.

Cuando se produce un disparo se suceden una serie de reacciones físico-químicas que determinan la producción de residuos de la pólvora (nitritos y nitratos), restos de plomo, de cobre, del detonador o de la carga iniciadora, como bario y antimonio, que se denominan genéricamente **residuos de disparo**. Estas partículas quedan depositadas sobre las manos de la persona que acciona el arma, en las prendas y en el arma de fuego, y su presencia, por tanto, es indicativa de que se ha producido la descarga de la misma. Los residuos de disparo están bien caracterizados, y básicamente consisten en una combinación de plomo, antimonio, bario, y otros elementos¹, y presentan un tamaño y una morfología característica.

Por otra parte, es importante destacar que la composición química del proyectil original difiere considerablemente de la del residuo.

Para poder llevar a cabo la investigación de residuos de disparo, es necesario tomar muestras de las manos y prendas del sospechoso de haber sido el autor del mismo, ya que como ya se ha indicado, la mano que dispara un arma de fuego retiene residuos de dicho disparo. Sin embargo, hay que tener en cuenta las excepciones ya que en algunos casos la mano de quién hace el disparo, no retiene residuos, o bien aun habiendo manchas en la mano, estas pueden desaparecer en breve tiempo dando falsos negativos². Otra posibilidad, es que la mano contenga restos de los metales objeto de análisis y ser un hecho ajeno a haber disparado, dando lugar a falsos positivos.

La investigación forense relacionada con el empleo de armas de fuego en delitos de sangre entra dentro de la disciplina denominada *balística forense*³, básica en los laboratorios de criminalística, que engloba distintos tipos de análisis:

1. Detección de residuos de disparos en manos, cualquier parte del cuerpo y ropa de los sospechosos y su cuantificación.

¹ Zuzanna Brożek-Mucha, *Forensic Science International*, Volume 210, Issues 1–3 (2011), 31-41.

² Lubor Fojtasek, Tomás Kmjec. *Forensic Science International*, Volume 153, (2005), 132-135.

³ H. Darío Castro Cabrer, Director Nacional del Cuerpo Técnico de Investigación. *Balística forense*. Fiscalía General de la Nación, (2005), Colombia.

2. Identificación del orificio de entrada de la bala y estimación de la distancia del disparo.
3. Identificación del arma y la munición empleada.

En este trabajo nos vamos a centrar en la determinación de los residuos metálicos: cobre, cinc, magnesio, plomo y antimonio que quedan depositados sobre las manos de la persona que acciona el arma.

2.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS RESIDUOS DE DISPARO

Los residuos de disparo son partículas microscópicas que salen de la boca de fuego del arma cuando el proyectil es disparado. Generalmente están formados por gránulos de pólvora quemados, parcialmente quemados o pólvora cruda, así como partículas metálicas. Los residuos de disparo constan principalmente de elementos químicos como plomo, bario, cobre y antimonio, que son los más habituales, y otros menos abundantes como hierro, cinc, silicio, azufre, potasio, aluminio, estaño, magnesio, níquel, cromo, mercurio y titanio.

La morfología de los residuos de disparo es principalmente esférica, de superficie porosa o granulada, con tamaños que oscilan entre 0.1 y 20 micrómetros⁴.

La figura 1, muestra una partícula de residuo de disparo acompañada de su correspondiente espectro de Rayos X.

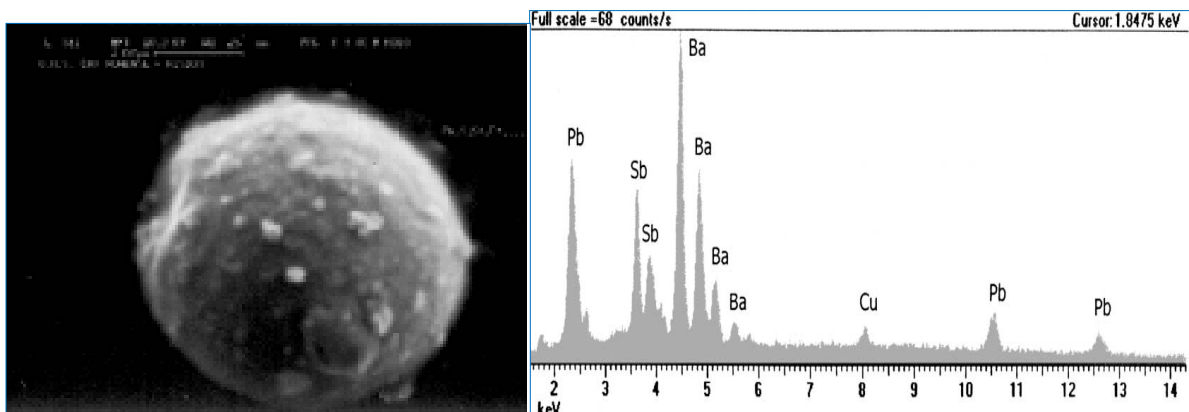


Figura 1: Imagen y espectro característico de rayos X de residuos de disparo obtenidos con S.E.M/D.E.X.



Pero ¿de dónde provienen cada uno de estos metales?

Antes de contestar a esta pregunta, se deben describir brevemente las partes de un cartucho⁵.

El cartucho es la unidad de carga del arma de fuego el cual consta de un tubo hueco (vaina o casquillo), generalmente de metal, con una carga de proyección en su interior (pólvora); en su parte abierta se introduce a presión un proyectil (bala), y en su base se encuentra el elemento de iniciación (fulminante) como se muestra en la figura 2:

Figura 2: Partes de un cartucho

⁴ F. Naranjo, J. Tolosa, N. Forero. *Revista Colombiana de Física*, Vol. 34, No. 2 (2002). Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

⁵ Tesis de Estuardo René Grijalva Osorio, (2006). Universidad de San Carlos de Guatemala.

- **Vaina:** Están generalmente confeccionadas de cobre (70%) y cinc (30%) y algunas veces de acero o aluminio, aloja y contiene a los demás elementos del cartucho. Las hay de diferentes formas, tamaños y calibres.
- **Bala:** Elemento que es expulsado fuera del cañón del arma cuando se produce el disparo. Varía de forma, dimensiones y peso según el tipo de arma y el fabricante que lo produce.

El fulminante contiene el explosivo (plomo, antimonio, bario, aluminio, silicio, cinc, magnesio...) destinado a impulsar la carga de proyección:

- El bario se utiliza como agente oxidante.
- El antimonio está en las sustancias combustibles del fulminante, además se emplea como endurecedor para la aleación del proyectil.
- El plomo es el mayor componente de sustancias iniciadoras de la combustión en el detonador y el principal componente del proyectil o bala.
- El cobre se utiliza como cubierta para proyectiles, lo que comúnmente se llama blindaje y como principal componente de las vainas.

El antimonio, bario y plomo, se depositan por efectos del disparo como residuos de la deflagración del fulminante, y el cobre y el plomo por vaporización parcial instantánea que ocurre al ser disparado el proyectil.

Simultáneamente con la detonación, los gases escapan de las uniones del arma debido a las altas presiones formadas, que sumados a los que regresan por el golpe de aire sobre la boca del arma, depositan estos elementos en las manos del tirador.

La cantidad de residuos depositados varían en proporción y contenido dependiendo de varios factores: fabricante, tipo de arma, calibre, estado del arma de fuego, antigüedad, así como de las condiciones ambientales en el momento del disparo.

Hay que tener en cuenta que la concentración relativa de metales en el proyectil varía considerablemente con los del residuo, como podemos ver en las Tablas 1 y 2⁶.

El calibre se expresa habitualmente en "milímetros" (7.65 mm, 9 mm, 11.25 mm), o en "fracciones de pulgada" (.38, .357, .44, .45) o en "unidades absolutas" (12, 16, 20, utilizado para escopetas y pistolones). En la figura 3 podemos observar distintos tipos de calibres.

Las áreas dónde se deposita mayor cantidad de residuos son las que se representan en la figura 4, y en la tabla 2 puede verse un ejemplo⁶ de la proporción de metales en una muestra del calibre 9 mm.



Figura 3: Cartuchos de los calibres 7.62 × 51 mm OTAN, 5.56 × 45 mm OTAN y 9 × 19 mm Parabellum.

⁶ Tesis Doctoral de A. Ramírez Medrano. Director: A. Caballero Quintero (2004), Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Medicina, México.

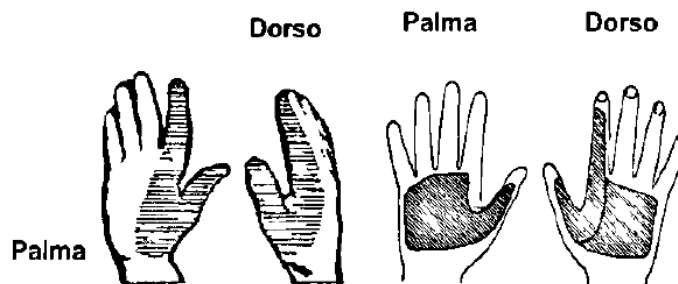


Figura 4: Zonas de toma de muestra Pd: palma derecha, Dd: dorso derecho, Pi: palma izquierda, Di: dorso izquierdo.

En esas zonas se procede a la toma de muestra, utilizando un algodón limpio para cada una de ellas, para retirar las trazas de los elementos y proceder a su análisis por técnicas sensibles, capaces de detectarlas.

Tabla 1. Composición elemental de Fulminantes en los Projectiles más comunes (concentraciones en mg/l).

Elemento	Escopeta	Salva	.223	Berdan	.32 S&W	.38 spl	.22 magnum sx	.22 LR	9mm Luger	LC-97	Boxer
Cu	4.00	24.90	7.85	72.10	42.3	1.36	142	1567	15.10	74.90	0.86
Pb	118	1290	492	1.91	14.30	56.40	259	212	9.40	68.50	188
Zn	10.20	8660	5240	1780	2110	1890	4190	2.43	8310	340	2900
Mg	1.71	303	140	490	73.20	89.50	128	53.50	145	72.50	257
Sb	14.30	0.05	15.50	51.00	7.57	0.43	0.11	0.23	2.91	46.10	1.42

Tabla 2. Resultados obtenidos de la extracción (15 minutos de agitación) con 4, 6 y 8 ml de HNO₃ 1N en muestras de un disparo, calibre 9mm (en mg).

V (mL)	Muestra	Cu	Pb	Zn	Mg	Sb
4	Pd	1.311	2.212	52.930	14.74	0.149
4	Dd	0.419	1.173	34.390	12.80	0.100
4	Pi	0.414	0.361	26.130	9.573	0.054
4	Di	0.553	1.177	33.240	11.48	0.073
6	Pd	0.604	2.068	45.340	12.92	0.173
6	Dd	0.313	0.964	35.100	11.42	0.105
6	Pi	0.762	0.533	36.500	15.64	0.098
6	Di	0.169	0.234	34.220	9.64	0.091
8	Pd	0.757	1.930	51.470	13.06	0.484
8	Dd	1.012	1.816	57.090	12.96	0.472
8	Pi	0.645	0.856	62.610	11.46	0.404
8	Di	0.556	0.839	49.010	11.04	0.375

2.2. TOMA DE MUESTRA

Estos indicios forenses se pueden localizar en las manos del sospechoso o la víctima, en ropas así como en otras zonas de impacto como hormigón, metal, madera entre otros, para lo cual resulta importante tomar una muestra de control.

La toma de muestras (figura 5) se realiza pasando un aplicador de algodón embebido en ácido nítrico al 5% por las manos del sospechoso en la zona del dorso, índice, dedo pulgar y parte intermedia de los dedos. Posteriormente estos aplicadores se colocan dentro de un pequeño recipiente perfectamente limpio y hermético y se envían dentro de una bolsa plástica claramente marcada con los datos indispensables al laboratorio.



Figura 5: Forma de tomar la muestra

2.3. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA ANALIZAR RESIDUOS DE DISPARO

La detección de los compuestos y elementos de residuos de disparo se puede llevar a cabo de distintas formas, tanto de forma cualitativa como cuantitativa.

Las más sencillas son la prueba de la parafina y los “spot test”, aunque puede realizarse con un análisis más complejo empleando técnicas como:

- Microscopia de barrido electrónico combinada con un análisis de energía dispersiva de rayos X (SEM/EDX).
- Fluorescencia de rayos (XRF).
- Análisis de activación de neutrones (NAA).
- Espectroscopia de absorción atómica (AAS).
- Espectroscopía de plasma acoplado de forma inductiva (ICP-MS).

En las ciencias forenses se han aplicado esas técnicas⁷ para determinar si en las manos de un individuo existen residuos procedentes del disparo de un arma de fuego.

2.3.1. ANALISIS CUALITATIVO

➤ *Prueba de la parafina*

Consiste en cubrir la mano del sospechoso con parafina caliente y una vez que ésta solidifica se quita el molde y se rocía con una disolución al 0.25% de N,N'- difenilamina en ácido sulfúrico concentrado. La aparición de color azul indica la presencia de de nitrocompuestos derivados de partículas del propelente. Origina falsos positivos con oxidantes fuertes presentes en algunos cosméticos, orina, fertilizantes, pinturas, y disolventes, por lo que es inespecífica.

➤ *Spot test*

Los spot test son un método sumamente sencillo que implica la mezcla de una gota de una sustancia desconocida con una gota de un reactivo, para dar generalmente una disolución coloreada

⁷ John I. Thornton. *Analytica Chimica Acta*. Volumen 288, Issue 1-2 (1994), 71-81.

que nos permita su identificación. Normalmente, estos ensayos suelen realizarse en superficies porosas como un papel de filtro o gelatina impregnados con el reactivo, incrementando de esta forma la sensibilidad del análisis, o no porosas como una placa de porcelana o un tubo de vidrio.

Spot test para la detección de plomo, bario y antimonio.

- *Spot test para el plomo:*

Es uno de los test más utilizados a nivel cualitativo. Es una prueba colorimétrica cualitativa basada en la reacción del plomo (proveniente del proyectil) con el rodizonato de sodio (RdNa).

Se pasa un bastoncillo humedecido en HCl 1 M por las manos del sospechoso de haber realizado el disparo y se añade una gota de rodizonato sódico tamponado. Una coloración roja que se vuelve azul al añadir ácido clorhídrico indica la presencia de plomo.

Los resultados obtenidos pueden presentar falsos positivos en personas que mantienen contacto con sustancias que contiene plomo como por ejemplo, empleados de gasolinera, fontaneros, torneros, mecánicos, etc....

Esta prueba se dejó de usar en 1996, con la introducción de la espectroscopía de absorción atómica.

- *Spot test para el bario:*

Se emplea el mismo reactivo que en el caso anterior. En medio neutro aparece una mancha marrón que indica la presencia de bario.

- *Spot test para el antimonio:*

Se mezcla una gota de la disolución a analizar con yoduro de trifenilmetilarsonio en medio alcohólico, si hay antimonio (III) aparece a los 30 s un precipitado naranja.

2.3.2. ANALISIS CUANTITATIVO

❖ *Análisis por activación de neutrones (NAA)*

Introducida en 1962 por Ruch y Col, 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 a un bombardeo de neutrones en un reactor nuclear donde el antimonio y el bario, al transformarse en radioisótopos, emiten rayos gamma de longitudes de onda perfectamente definidas, lo que permite su identificación y cuantificación en base a las características del espectro.

❖ *Microscopio de barrido electrónico acoplado con un detector de Energía Dispersiva de rayos X (SEM-EDX)*

Es un tipo de microscopía electrónica en la cual se registra la imagen de una muestra barriendo su superficie con un haz muy fino de electrones de alta energía. Al interaccionar este haz de electrones con los átomos de la superficie, o muy cercanos a ella, se producen diferentes tipos de señales que dan información sobre la topografía de la muestra, su composición química, y otro tipo de propiedades como la conductividad eléctrica de la misma.

Es una técnica que identifica sin lugar a dudas si se trata de un residuo de disparo ó elementos metálicos provenientes de otra fuente⁸. Los elementos y las combinaciones de los mismos que se buscan en las partículas presentes en las muestras analizadas por SEM son esféricas y no se encuentran en el ambiente, ni tampoco se producen por procesos industriales, esto hace a los residuos de disparo partículas únicas.

Por lo tanto es de una enorme especificidad, debido a que conjuga dos caracteres importantes; por un lado, la morfología y el tamaño de las partículas que, en sí mismas, ya son sugestivas de residuo de disparo; por otro, su composición elemental que confirma su procedencia, es decir, permite discriminar entre residuos de disparo y partículas ambientales u ocupacionales.

Además, al ser extraordinariamente sensible, ha permitido revelar la naturaleza química y morfológica de los residuos de disparo en dimensiones por debajo del orden de las micras.

Esta técnica se ha convertido en una herramienta eficaz en las Ciencias Forenses y la Criminalística y de apoyo a las entidades judiciales en el esclarecimiento de delitos en los que se emplean armas de fuego.

El acoplamiento del microscopio SEM con el detector de rayos X permite tanto análisis cualitativos como cuantitativos.

❖ *Espectroscopia de absorción atómica (AAS)*

Ha sido el método más ampliamente utilizado para el análisis de elementos metálicos en muestras analíticas desde hace medio siglo.

Es una técnica instrumental sencilla y relativamente barata, que permite identificar y cuantificar elementos metálicos a nivel de trazas hasta concentraciones porcentuales. Es posible analizar con ella hasta 67 elementos de la tabla periódica. Como es la técnica utilizada en el trabajo experimental, se explicará a continuación con más detalle.

3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

En este punto cumpliremos con la normativa del trabajo fin de grado, que indica que parte de la memoria debe ser escrita y presentada en inglés.



3.1. ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Atomic spectroscopy is an instrumental method that takes advantage of the fact that every atom has unique quantized energy levels for electrons in a particular atom. If a source of energy is applied to a sample that can produce an atom of an element in an atomic state, several techniques are available to probe these atomic states. Flames are a commonly used source of excitation since their high temperature atomizes most materials. In aqueous solutions, the solvent water is stripped from the ions and atoms in the gaseous state are obtained. Since flames are a rich source of electrons, the large majority of the atoms will be in the atomic ground state.

⁸ Francesco Saverio Romolo, Pierre Margot. *Forensic Science International*, Volume 119, Issue 2 (2001), 195-211.

Since the majority of the atoms will be in the atomic ground state, a light from a high energy source (made from the element to be determined) can be passed through the flame. Atoms of that specific element will absorb the light resulting in a decrease of light intensity reaching the detector as compared to a distilled water blank containing none of the atoms of that element. A block diagram of this instrument is shown in Figure 6. Light from the hollow cathode lamp source is passed through the flame and then through a monochromator which isolates the particular wavelength selected for analysis. The change in intensity of the light striking the detector generates a voltage signal which is read out on a digital panel-meter or recorder.

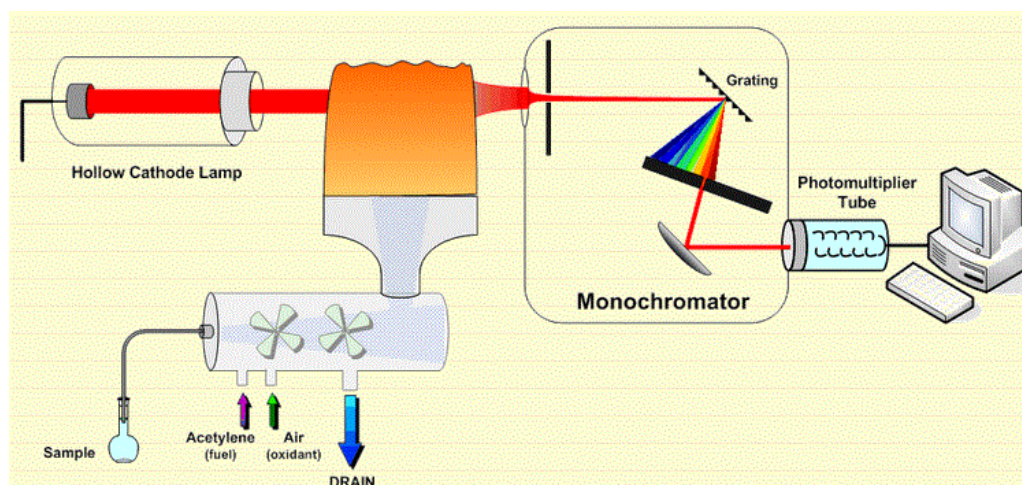


Figure 6: A block diagram of an absorption atomic spectrometer.

Atomic-absorption (AA) spectroscopy uses the absorption of light to measure the concentration of gas-phase atoms. Since samples are usually liquids or solids, the analyte atoms or ions must be vaporized in a flame or graphite furnace. The atoms absorb ultraviolet or visible light and make transitions to higher electronic energy levels. The analyte concentration is determined from the amount of absorption. Applying the Beer-Lambert law directly in AA spectroscopy is difficult due to variations in the atomization efficiency from the sample matrix, and nonuniformity of concentration and path length of analyte atoms (in graphite furnace AA). Concentration measurements are usually determined from a working curve after calibrating the instrument with standards of known concentration.

3.1.1. INSTRUMENTATION

Light source

The light source is usually a hollow-cathode lamp of the element that is being measured (figure 7). Lasers are also used in research instruments. Since lasers are intense enough to excite atoms to higher energy levels, they allow AA and atomic fluorescence measurements in a single instrument. The disadvantage of these narrow-band light sources is that only one element is measurable at a time.

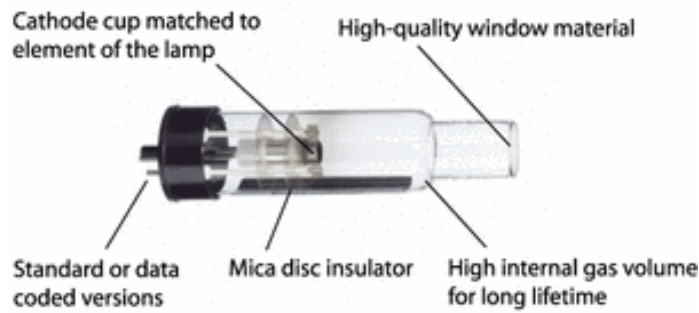


Figure 7: A block diagram of an absorption atomic spectrometer.

Atomizers

Systems for Atoms Formation in Atomic Spectroscopy

Schemes for the atomization of various samples have followed several traditional paths, outlined in Figure 8. The most common first step is to dissolve the sample if it is not already in solution form. Although this step is an inconvenient and often time-consuming one, it also offers a number of important benefits. First, after a sample is dissolved, the principal constituent in the sample solution is the solvent. Consequently, most sample solutions look more or less the same and similarly resemble standard solutions that are prepared. Secondly, samples in solution form are relatively easy to handle and lend themselves readily to automation. Third, sample solutions permit relatively simple and straightforward background correction, simply by use of a solvent or reagent blank. Lastly, other constituents can readily be added to sample and standard solutions to simplify such procedures as standard additions (spiking) and internal standardization.

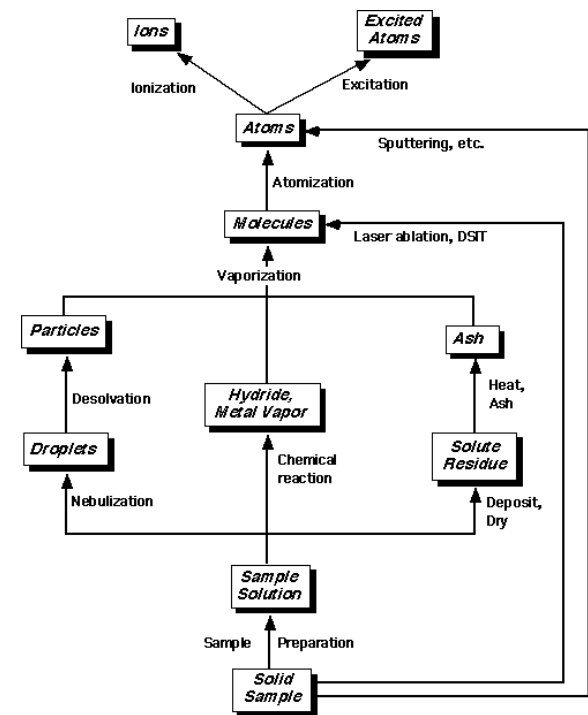


Figure 8: Systems for Atoms Formation in Atomic Spectroscopy

AA spectroscopy requires that the analyte atoms be in the gas phase. Ions or atoms in a sample must undergo desolvation and vaporization in a high-temperature source such as a flame or graphite furnace. Flame AA can only analyze solutions, while graphite furnace AA can accept solutions, slurries, or solid samples.

Flame AA uses a slot type burner to increase the path length, and therefore to increase the total. Sample solutions are usually aspirated with the gas flow into a nebulizing/mixing chamber to form small droplets before entering the flame.

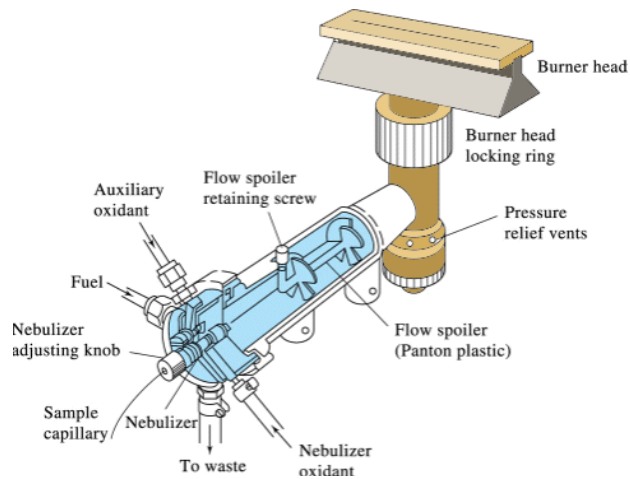


Figure 9: Flame atomic absorption atomizer

The graphite furnace has several advantages over a flame. It is a much more efficient atomizer than a flame and it can directly accept very small absolute quantities of sample. It also provides a reducing environment for easily oxidized elements. Samples are placed directly in the graphite furnace and the furnace is electrically heated in several steps to dry the sample, ash organic matter, and vaporize the analyte atoms.

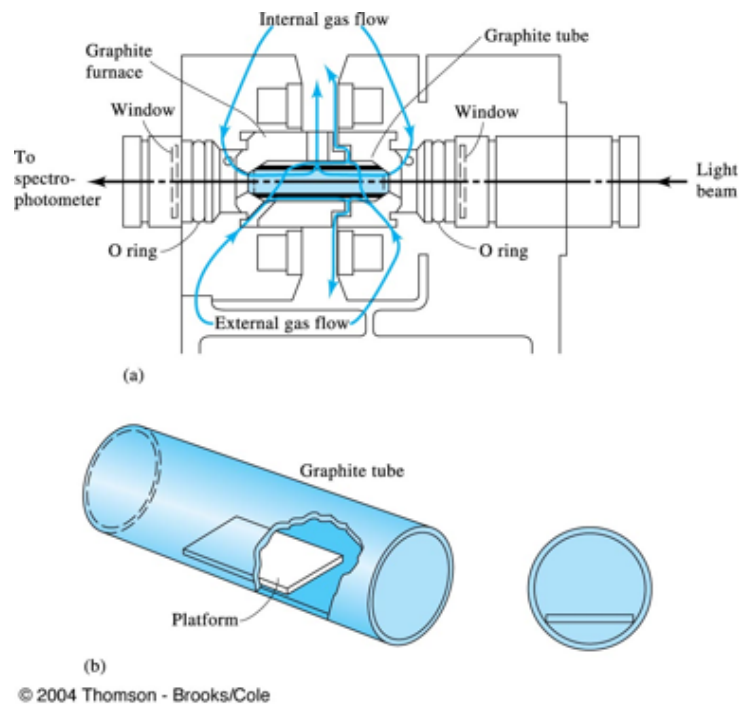


Figure 10: Graphite furnace

Light separation and detection

AA spectrometers use monochromators and detectors for UV and visible light. The main purpose of the monochromator is to isolate the absorption line from background light due to interferences. Simple dedicated AA instruments often replace the monochromator with a bandpass interference filter.

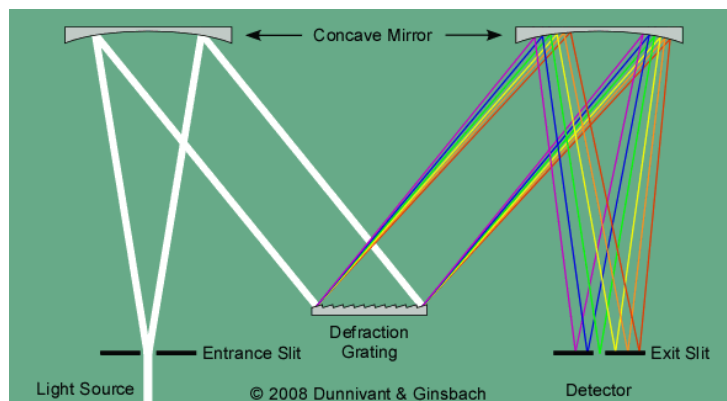


Figure 11: Scheme of a diffraction grating

Photomultiplier tubes (PMT) are the most common detectors for AA spectroscopy.

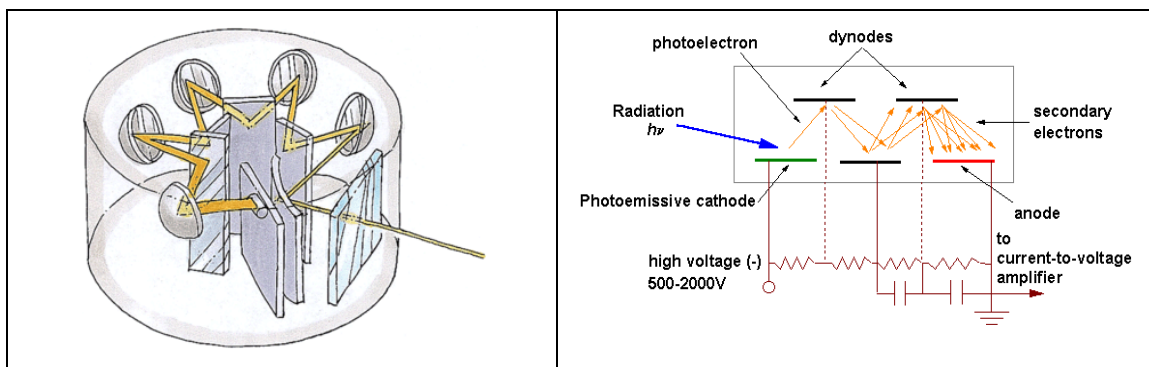


Figure 12: How works a photomultiplier tube

A PMT consists of a photocathode and a series of dynodes in an evacuated glass enclosure. When a photon of sufficient energy strikes the photocathode, it ejects a photoelectron due to the photoelectric effect. The photocathode material is usually a mixture of alkali metals, which make the PMT sensitive to photons throughout the visible region of the electromagnetic spectrum. The photocathode is at a high negative voltage, typically -500 to -1500 volts. The photoelectron is accelerated towards a series of additional electrodes called dynodes. These electrodes are each maintained at successively less negative potentials. Additional electrons are generated at each dynode. This cascading effect creates 10^5 to 10^7 electrons for each photoelectron that is ejected from the photocathode. The amplification depends on the number of dynodes and the accelerating voltage. This amplified electrical signal is collected at an anode at ground potential, which can be measured.



4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la determinación de metales en una muestra por absorción atómica es necesario seguir los siguientes pasos:

- **Preparación y disolución de las muestras:** Para la descomposición y disolución de muestras sólidas, se disolvieron las muestras en HNO₃. Es necesario tener en cuenta que a veces, los reactivos utilizados para disolver la muestra pueden originar algún tipo de interferencia, así como contener el propio analito como impureza, lo cual es importante en análisis de trazas. En cualquier caso, es necesario que el contenido de sales en la disolución final no sea superior al 2 %.
- **Relación de flujos de combustible y oxidante.** El ajuste de la relación de flujos de combustible y oxidante suele hacerse de manera empírica. Para ello, se regula el flujo de oxidante para conseguir una nebulización óptima, y, a continuación, se varía el flujo de combustible hasta obtener una señal óptima. Al hacer esto, se modifica la atomización y, consecuentemente, la absorción. Hay que considerar que, en ocasiones, el incremento en la sensibilidad que se obtiene al proceder de esta manera, es ficticio, pues suele aumentar también el ruido de fondo y, por consiguiente el límite de detección. En nuestro caso utilizamos la relación de gases que recomendaba el fabricante en cada caso.
- **Selección de la longitud de onda** adecuada para cada elemento. Dentro de las líneas de resonancia se selecciona alguna de buena intensidad y libre de interferencias espectrales.
- **Calibrado.** Es uno de los aspectos más importantes. Los patrones deben tener la misma matriz que la muestra, lo cual, muchas veces es difícil de conseguir. En estos casos se utiliza ampliamente el método de adición estándar. Cuando sea necesario añadir alguna especie a la muestra para eliminar interferencias, esa misma especie, y en idéntica concentración hay que añadirla a los patrones.

4.2. EQUIPO UTILIZADO Y CONDICIONES ANALÍTICAS

Tabla 3: Condiciones analíticas empleadas para la determinación de los distintos metales.

	Corriente lámpara (mA)	Longitud de onda (nm)	Anchura rendija (mm)	Altura del quemador (mm)	Presión aire (kPa)	Flujo de aire (l/min)	Presión de acetileno (kPa)	Flujo acetileno (l/min)
Cu	7.5	324.8	1.3	7.5	160	15	7	2
Pb	7.5	283.3	1.3	7.5	160	15	7	2.2
Zn	10	213.9	1.3	7.5	160	15	6	2
Mg	7.5	285.2	1.3	7.5	160	15	7	2.2
Sb	12.5	217.6	0.4	7.5	160	15	9	2.6

El equipo que se ha utilizado para llevar a cabo este trabajo ha sido el espectrofotómetro de absorción atómica modelo Z-8200 Polarized Zeeman Hitachi. Como combustible se ha utilizado acetileno y como oxidante aire suministrado por un compresor. Las condiciones analíticas empleadas son las que aparecen en la tabla 3.

4.3. REACTIVOS

- 📖 Ácido nítrico PA.
- 📖 Agua destilada.
- 📖 EDTA.
- 📖 Acetato de sodio.
- 📖 Ácido acético glacial.
- 📖 Dihidrógeno fosfato de potasio.
- 📖 Hidróxido de sodio.
- 📖 Ácido cítrico.
- 📖 Hidrógeno fosfato de sodio.
- 📖 Disolución madre de cobre, plomo, cinc, magnesio y antimonio de 100 ppm.

4.4. PRUEBAS PRELIMINARES

Las muestras para ser analizadas por absorción atómica se preparan en medio ácido, generalmente ácido nítrico.

En este trabajo se analizan cobre, plomo, cinc, magnesio y antimonio, los cuales además de estar en proporciones muy diferentes dependiendo del residuo, suelen contener entre 100 y 1000 veces más cinc y magnesio que cobre y plomo, problema que se complica debido a que la técnica es mucho más sensible para el cinc y magnesio que para el cobre y el plomo.

Para llevar a cabo el análisis en estas condiciones se realizaron pruebas con diferentes medios y condiciones para ver si se mejoraba la respuesta para el cobre y el plomo frente al magnesio y cinc en alguna de ellas.

En primer lugar se prepararon a partir de las disoluciones madre de los metales, dos disoluciones con las mismas concentraciones de metal en medio ácido (HNO_3) en una de las cuales se añade EDTA. Las concentraciones de metal utilizadas fueron: 300 ppb de cobre, 300 ppb de plomo, 5000 ppb de cinc, 1500 ppb de magnesio y 50 ppb de antimonio. La elección de estas concentraciones se realizó basándonos en datos recogidos en la bibliografía, que son características de los residuos de disparo⁹.

Tabla 4: Datos de de absorbancia obtenidos de las pruebas con y sin complejante EDTA.

	Cu (300 ppb)	Pb (300 ppb)	Zn (5000 ppb)	Mg (1500 ppb)
Sin EDTA	0.0012	0.0005	0.2618	0.1870
Con EDTA	0.0022	0.0007	0.2611	0.2245

⁹ Tesis Doctoral de A. Ramírez Medrano, Abril 2004. Director: A. Caballero Quintero. Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Medicina, México.

En cada una de las disoluciones se midió la absorbancia con el espectrofotómetro de absorción atómica, obteniendo valores apenas detectables para el cobre y plomo. Por el contrario los valores obtenidos para el cinc y el magnesio resultaron ser muy elevados como se muestra en la Tabla 4.

El antimonio no se pudo medir porque en ese momento no disponíamos de la lámpara correspondiente a dicho elemento.

A la vista de los resultados obtenidos se decidió preparar otras dos disoluciones de la misma forma que las anteriores pero cambiando la concentración de los metales a 500 ppb de cobre, 600 ppb de plomo, 1000 ppb de cinc y 500 ppb de magnesio, y se comprobó que efectivamente la sensibilidad para el cobre y el plomo es muy pequeña.

Como el objetivo es mejorar la señal analítica para cobre y plomo, se estudió el efecto del pH y el de un complejante, en este caso EDTA.

Para obtener diferentes valores de pH se utilizaron los siguientes medios (se enrasa con agua destilada hasta 100 ml de disolución).

- pH = 1: 1ml de HNO₃.
- pH = 4: 1.85ml de acetato de sodio 2M y 8.15ml de ácido acético 2M.
- pH = 7: 50 ml de KH₂PO₄ 0.1M y 30 ml de NaOH 0.1M.
- pH = 10: Enrasar en vez de con agua destilada con una disolución tampón de HCO₃⁻/CO₃²⁻.

Los resultados obtenidos se representan en la figura 4. En abscisas se representa cada una de las disoluciones (E con EDTA, SE sin EDTA) donde el número indica el pH de la disolución, y en ordenadas, el valor de la absorbancia obtenida.

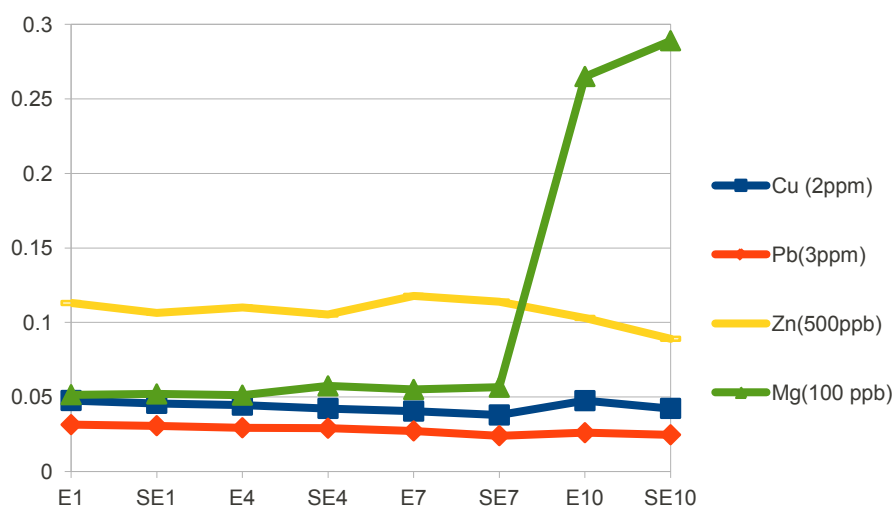


Figura 13: Resultados de las pruebas para valorar el efecto del pH y la presencia/ausencia de EDTA.

Analizando los resultados obtenidos podemos deducir:

- a) Por una parte, debe reducirse la concentración de cinc, porque se obtienen señales altas en comparación con las que se obtiene para los otros metales.
- b) El magnesio a pH muy básicos da señales altas, lo cual no interesa debido a que va a estar presente en las disoluciones problema en concentraciones muy elevadas.

- c) Trabajar con diferentes medios (diferentes ácidos/bases y complejantes) introduce un nuevo factor de variabilidad. Sería más conveniente utilizar un único medio a diferentes pH.

Se prepararon 100 ml de las siguientes disoluciones, teniendo en cuenta las observaciones anteriores:

1. pH = 0: 2 ml de HNO₃.
2. pH = 3: 81.1 ml de ácido cítrico 0.1 M y 18.9 ml de Na₂HPO₄ 0.2M.
3. pH = 5.6: 42.6 ml de ácido cítrico y 57.4 de Na₂HPO₄.
4. pH = 8: 2.8 ml de ácido cítrico y 97.2 ml de Na₂HPO₄.

Con las concentraciones de metales utilizadas se obtuvieron señales comparables en magnitud, para poder ver el efecto de medio. En la figura 14 se observa que a medida que aumenta el pH, aumenta la señal para el cinc y el magnesio, aunque no sea de forma significativa.

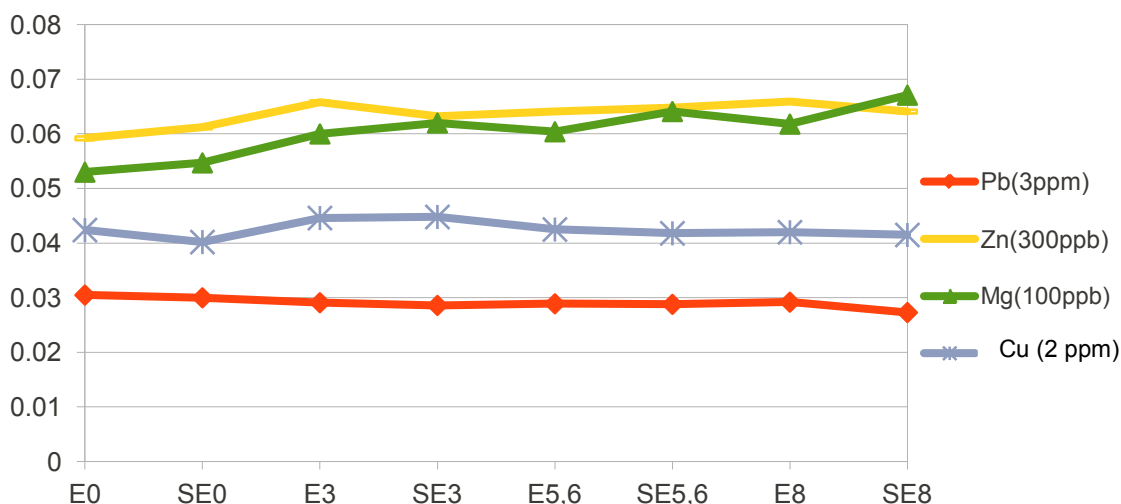


Figura 14: Resultados de las pruebas para valorar el efecto del pH y la presencia/ausencia de EDTA con un único medio.

Después de esta serie de experiencias se decide que el medio ácido es el más adecuado para determinar estos metales teniendo en cuenta que el plomo y el cobre estarán siempre en concentraciones considerablemente más bajas que el cinc y el magnesio. Igualmente se observa que la adición de EDTA no mejora la señal a estos pH.

4.5. ESTUDIO DE INTERFERENCIAS MEDIANTE UN DISEÑO DE PLACKETT-BURMANN

Una vez seleccionado el medio ácido para llevar a cabo la determinación de los metales, la siguiente etapa consistió en la realización de un diseño de experimentos que permita determinar si los metales presentes en los residuos de disparo pueden interferir en la determinación de cobre y plomo.

Los metales objeto de estudio fueron el cinc, magnesio, antimonio, aluminio, bario, cobre y plomo. Además, se incluyó como factor a analizar el pH de la disolución expresado como % de ácido nítrico.

Dado el elevado número de factores a analizar, se utilizó un diseño de cribado que permite buscar rápidamente, entre un conjunto de factores potencialmente influyentes, los que efectivamente lo son en un dominio experimental fijado. De entre los diseños de cribado se seleccionó el diseño Plackett-Burmann basado en las matrices de Hadamard, que permite obtener la información necesaria realizando un número mínimo de experiencias. Por ejemplo, para los siete factores que se pretenden analizar en este caso basta con realizar ocho experiencias.

Para construir el plan de experimentación, a los siete factores objeto de estudio se les asigna en las distintas disoluciones, bien un valor “nominal” (+) que se corresponde con la concentración esperada de cada uno de ellos en la muestra a analizar, o bien el que se denomina “extremo”(-) o ausencia de catión en este caso.

Los valores asignados a cada uno de los factores para el análisis del cobre fueron los que se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Valores de las concentraciones de los distintos metales para el diseño de Plackett-Burmann

Concentraciones de los metales (ppb)							
Nivel	Pb	Zn	Mg	Sb	Al	Ba	% HNO ₃
Nominal(+)	300	2000	1500	100	1500	100	5
Extremo(-)	0	0	0	0	0	0	0

Las disoluciones se prepararon de acuerdo a la matriz de experiencias que aparece en la Tabla 6. Como variable respuesta se tomó la absorbancia registrada para una concentración de cobre de 300 ppb.

Tabla 6: Matriz de experiencias para analizar la influencia de los factores en la medida del cobre.

Número exp.	Factores							Respuesta
	Pb	Zn	Mg	Sb	Al	Ba	pH	
1	-	-	-	+	+	+	-	A1
2	+	-	-	-	-	+	+	A2
3	-	+	-	-	+	-	+	A3
4	+	+	-	+	-	-	-	A4
5	-	-	+	+	-	-	+	A5
6	+	-	+	-	+	-	-	A6
7	-	+	+	-	-	+	-	A7
8	+	+	+	+	+	+	+	A8
9	-	-	-	-	-	-	-	A9
10	-	-	-	-	-	-	-	A10
11	-	-	-	-	-	-	-	A11

Las tres últimas medidas corresponden a réplicas en las que sólo está presente el catión a analizar y que se utilizarán para evaluar la variabilidad del procedimiento.

Para el plomo se genera una matriz análoga sustituyendo en este caso el plomo como factor por el cobre. Los resultados obtenidos para los dos diseños experimentales aparecen en la Tabla 7.

Tabla 7: Resultados del diseño Plackett-Burman.

	1	2	3	4	4	6	7	8	9	10	11
Cu (300 ppb)	0.0066	0.0119	0.0078	0.0076	0.0127	0.0076	0.0066	0.0072	0.0061	0.0062	0.0063
Pb (300 ppb)	0.0028	0.0032	0.0027	0.0033	0.0028	0.0032	0.0029	0.0032	0.0033	0.0032	0.0032

El análisis de los resultados se realizó planteando el siguiente test de hipótesis:

$H_0: D_i = 0$, es decir los factores analizados no interfieren en la determinación

$H_a: D_i \neq 0$, los factores interfieren

La región crítica es $RC = [D_i/s_D < -1.96 \text{ ó } D_i/s_D > 1.96]$, siendo D_i la diferencia entre las medias aritméticas de las respuestas obtenidas en el valor nominal y el extremo para cada uno de los factores.

Para el caso del plomo: $D_{Pb} = [(A_2+A_4+A_6+A_8)/4 - (A_1+A_3+A_5+A_7)/4]$ y

$$s_D = \frac{2s}{\sqrt{n+1}}$$

donde s es la desviación típica de las réplicas y n el número de factores.

De manera análoga se calculan los D_i para el resto de los factores. Otra posibilidad para analizar los resultados es representar el diagrama de Pareto (figura 15), en el que se muestra la influencia de los distintos factores y del que se puede concluir que para el caso del plomo el único catión influyente es el cobre mientras que para el caso del cobre interfieren un mayor número de factores.

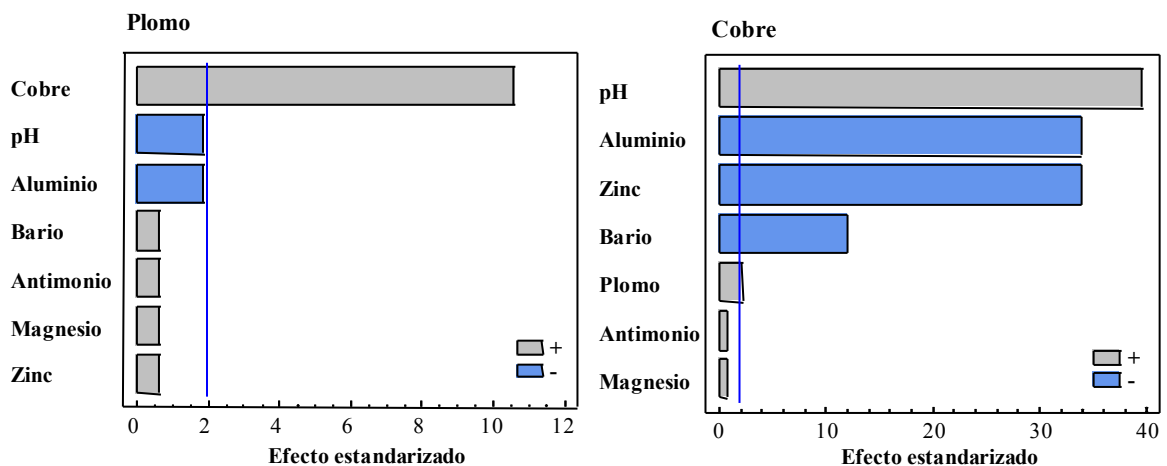


Figura 15: Diagramas de Pareto obtenidos con los datos de la tabla 6.

En base a estos resultados y dado el grado de interferencia existente, para realizar las medidas de los metales en las muestras de residuos de disparo se seleccionó el método de la adición estándar, ya que este método se usa ampliamente en espectroscopia de absorción atómica para contrarrestar parcialmente ó por completo las interacciones químicas y espectrales introducidas por la matriz de la muestra.

4.6. TOMA DE MUESTRAS DEL DISPARO SIMULADO

El residuo de disparo se suele recoger con un algodón tejido u otro tipo de fibra. Teniendo en cuenta que estos materiales pueden contener alguno de los elementos a analizar, es conveniente realizar un ensayo en blanco para verificar esta hipótesis y seleccionar el material más adecuado para la recogida de las muestras.

4.6.1. TRATAMIENTO DEL ALGODÓN.

Al principio se utilizó algodón comercial, tras sumergirlo en una disolución de HNO_3 y midiendo la absorbancia del filtrado obtenido, se comprobó que contenía magnesio en elevada concentración y trazas de cinc.

Se intentó utilizar gasa esterilizada como alternativa al algodón y se comprobó que contenía más cinc que el algodón, además del magnesio, y se observó que se disgregaba en el tratamiento con ácido. Por esta razón se decidió seguir haciendo pruebas con el algodón para la toma de muestra.

Debido a la presencia de magnesio en concentración apreciable, se realizó un tratamiento de limpieza del algodón antes de tomar la muestra. El tratamiento consistió en un lavado en HNO_3 al 1% en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos. A continuación se lavó 3 veces en agua destilada, y se secó en la estufa a 40°C durante 24 horas.

Comparando los valores de absorbancia del algodón lavado con los valores del algodón sin tratar, se comprueba la disminución tanto en la concentración de magnesio como en la de cinc después del mismo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8: Resultados obtenidos de las pruebas con el tratamiento del algodón.

	Cu	Pb	Zn	Mg	Sb
Algodón	0.0000	0.0000	0.0050	0.2573	0.0027
Algodón lavado	0.0000	0.0000	0.0029	0.0056	0.0016

Aunque después del tratamiento se observa una disminución apreciable en la concentración del magnesio y del cinc, implica alargar el tiempo empleado en el de tratamiento de la muestra y exige además filtrar varias veces la disolución antes de introducirla en el nebulizador para evitar que se obture el capilar.

Otra alternativa es utilizar un material diferente al algodón, que exija un tratamiento de limpieza más sencillo. Se eligió un filtro de fibra de vidrio, para la cual el tratamiento de limpieza es muy sencillo: se introduce la fibra en HNO_3 , se agita manualmente, se saca la fibra y se repite el proceso. En la disolución resultante, previamente filtrada, se midió la absorbancia para los metales en estudio. En la tabla 9 se muestran los resultados obtenidos para una fibra lavada y otra sin lavar.

Tabla 9: Resultados del tratamiento de la fibra de vidrio.

	Cu	Pb	Zn	Mg	Sb
Fibra de vidrio	0.0000	0.0000	0.0017	0.0185	0.0000
Fibra de vidrio lavada	0.0000	0.0000	0.0009	0.0015	0.0000

Dada la sencillez del tratamiento de lavado y la menor concentración de metales residuales, se decidió utilizar para el resto de las experiencias el filtro de fibra de vidrio para la toma de muestra.

4.6.2. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES: DISPARO SIMULADO.

Para simular las concentraciones de metales detectables en los residuos de disparo, se prepara una disolución inicial con las siguientes concentraciones de metales: 2 ppm de cobre y plomo, 1 ppm de magnesio, 1 ppm de cinc y 0.5 de antimonio.

Para tomar una muestra de referencia, se frota la mano de una persona con la fibra de vidrio previamente lavada, se agita en 30 ml de HNO₃, se filtra y se miden la absorbancia para cada metal.

A continuación se pulveriza la misma mano con la disolución de metales. Para el plomo, cobre y antimonio se toman 5 muestras fibras previamente lavadas, agitando cada una de ellas con 5 ml de HNO₃. No se obtuvo señal de absorbancia para estos metales.

En el caso de magnesio y cinc se toman 1 muestra con la fibra previamente lavada sin secar, agitándola con 100 ml de HNO₃. Para estos metales se obtuvieron valores elevados en absorbancia pero teniendo en cuenta que el valor en la muestra de la mano limpia era bastante alto, existe posibilidad de falsos positivos.

Incluso aumentando la concentración de cobre, antimonio y plomo (5 ppm de cobre, 10 ppm de plomo y antimonio) seguíamos sin obtener señal para estos metales. Los resultados obtenidos son los que se muestran en la Tabla 10.

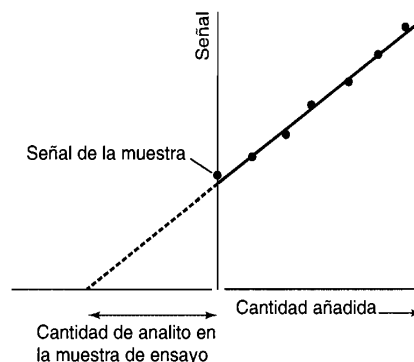
Tabla 10: Resultados obtenidos de las muestras de una mano.

	Cu	Pb	Zn	Mg	Sb
Muestra mano limpia	0.0000	0.0000	0.1555	0.0771	0.0000
Muestra mano pulverizada	0.0000	0.0000	0.1650	0.0796	0.0001

Una de las razones para no obtener señal para estas concentraciones relativamente altas de plomo, cobre y antimonio es que se utilizaban fibras lavadas sin secar previamente antes de la toma de muestra, lo cual conlleva una disminución en la concentración de metales en la fibra debido a la dilución de la muestra. Por esta razón, la siguiente serie de muestras se tomo con la fibra seca y añadiendo menos volumen de ácido para extraer los metales antes de la medida. Por otra parte, para eliminar la influencia del magnesio y el cinc que contienen las manos, se utilizó como blanco una fibra lavada que se frotó por la mano previamente a la pulverización con la disolución de metales.

4.7. PREPARACIÓN DEL CALIBRADO. ADICION ESTÁNDAR

Este método es especialmente útil para analizar muestras complejas en las que la probabilidad de que se produzcan efectos debidos a la matriz es considerable. De los resultados obtenidos en el diseño de experimentos se dedujo que dada la interferencia de los diferentes metales (para la determinación del plomo interfiere el cobre y para la determinación del cobre interfieren prácticamente todos los metales), es más conveniente utilizar el método de las adiciones estándar que un calibrado clásico.



El método de la adición estándar¹⁰ consiste en la adición de diferentes volúmenes de una disolución patrón a varias alícuotas de la muestra todas ellas del mismo volumen. Después cada disolución se diluye a un volumen fijo antes de efectuar la medida. La matriz de la muestra es casi idéntica después de cada adición y la única diferencia es la concentración de analito. Como los patrones se preparan a partir de alícuotas de la muestra, todos los demás componentes de la disolución serán iguales.

La señal se representa en el eje y, mientras que el eje x se expresa en términos de las cantidades de analito añadidas, como concentración.

La línea de regresión se calcula de manera usual, si bien se extrapolará al punto del eje x en que y es cero. Este valor negativo sobre el eje x corresponde a la cantidad de analito en la muestra problema y viene dado por la razón entre la ordenada en el origen y la pendiente de la recta de regresión.

4.7.1. DETERMINACIÓN DE METALES EN UN RESIDUO DE DISPARO SIMULADO

Para llevar a cabo este método se preparó una disolución con la concentración de metales hallada en residuos reales de disparo de un proyectil de un arma de calibre 9 mm Luger (ver tabla 1), que contenía 10 ppm de plomo y antimonio, 15 ppm de cobre, 8000 ppm de cinc y 145 ppm de magnesio. La concentración de antimonio es mayor en el disparo simulado que en la tabla debido a la baja sensibilidad de nuestro equipo para este elemento para concentraciones por debajo de 10 ppm. Con esta disolución se pulverizará la mano para simular un disparo.

El primer paso es medir la señal para cada metal en la disolución preparada. En el caso del cinc y el magnesio, era necesario diluir la muestra para que la señal obtenida estuviera dentro del rango de medida del equipo. Para el cinc, se diluyó 10000 veces y para el magnesio 1000 veces. De esta forma tendremos una idea aproximada de la relación señal-concentración para esta disolución.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11: Valores obtenidos de absorbancia de cada metal.

Metal	Concentración inicial (ppm)	Concentración tras la dilución (ppm)	Absorbancia de la disolución diluida
Cu	15	15	0.2991
Pb	10	10	0.1002
Zn	8000	0.8	0.1525
Mg	140	0.14	0.0760
Sb	10	10	0.0080

A continuación se pulverizó la mano con la disolución original y se tomó la muestra con los filtros de fibra de vidrio como se explicó anteriormente. Para cada metal se aplicó el método de las adiciones estándar para determinar su concentración en la muestra problema, que es la muestra denominada “disparo simulado”.

Para todas las medidas se tomó como blanco una disolución de HNO₃ en la que se había introducido previamente una fibra de vidrio pasada por la mano limpia.

¹⁰ Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*, Quinta edición McGraw Hill.

Determinación de la concentración de cobre:

A partir de la disolución original de los metales se pulveriza la mano que se supone hace el disparo.

Después con una fibra seca, para evitar que se diluya la muestra, se toma muestra de la mano por la palma y el dorso y se lleva a un recipiente con 25 ml de HNO₃ (5%). Se repite el proceso otras 4 veces y las 5 fibras se introducen en la misma disolución de HNO₃. Seguidamente se lleva al baño de ultrasonidos durante 10 minutos.

Se tomaron 5 alicuotas de 5 ml cada una. Una de ellas se midió directamente, y la absorbancia obtenida corresponde al 0 en el eje abscisas aplicando el método de las adiciones estándar. En las otras, se añaden cantidades crecientes de disolución patrón de cobre cuya concentración es 60 ppm. Medimos la absorbancia de estas disoluciones, y en el eje de abscisas se representa la concentración de cobre añadida en cada caso, y en el de ordenadas, la señal obtenida para cada una de ellas (figura 16).

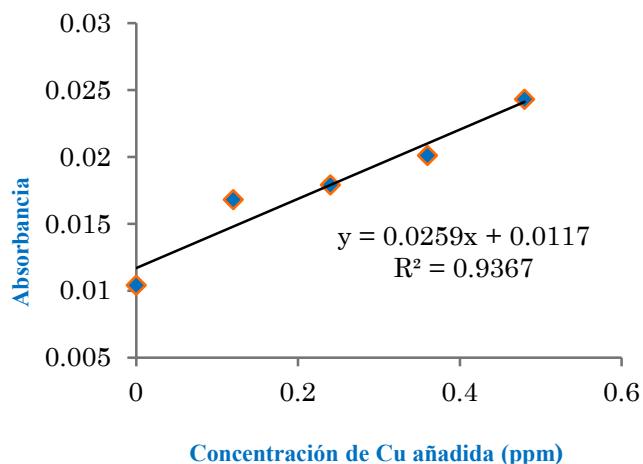


Figura 16. Determinación de cobre en la muestra mediante adición estándar.

Extrapolando la recta hasta $y = 0$, se obtiene la concentración de cobre en la disolución problema dividiendo la ordenada en el origen entre la pendiente: $C_{Cu} = 0.452 \pm 0.39$ ppm.

Determinación de la concentración de plomo y antimonio:

Para la determinación de plomo y antimonio se siguió el mismo procedimiento que para la determinación de cobre, pero en este caso la disolución patrón utilizada fue de 80 ppm para el plomo y de 400 ppm para el antimonio.

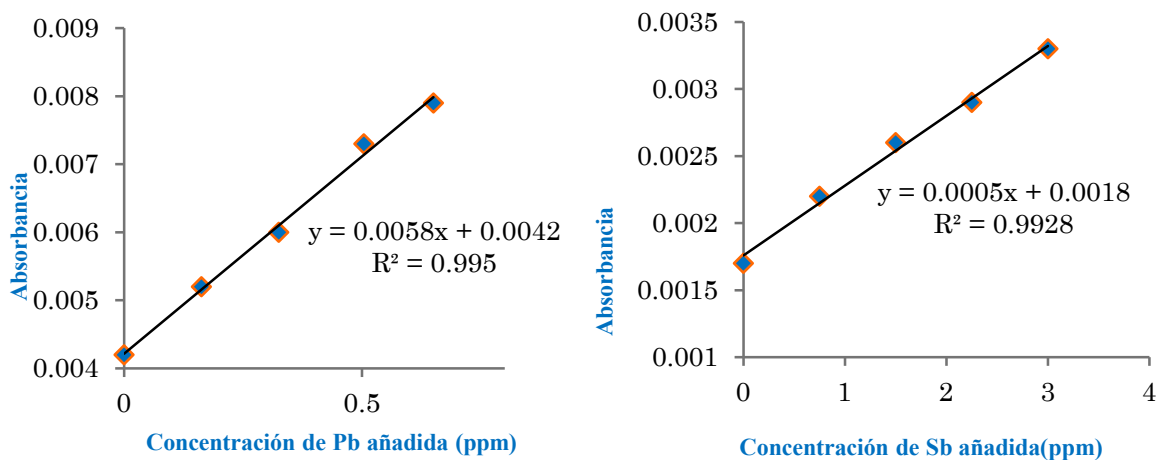


Figura 17. Determinación de plomo y antimonio en la muestra.

La concentración del plomo en la muestra problema resultó ser 0.72 ± 0.15 ppm y la de antimonio 3.6 ± 0.59 ppm.

Determinación de la concentración de cinc y magnesio

Como ya se ha comentado a lo largo del trabajo, la técnica analítica utilizada es más sensible para estos elementos y además suelen estar en mucha mayor concentración en este tipo de muestras que el resto de los metales estudiados.

En este caso la muestra se pulverizó sobre la mano y se recogió con una única fibra para introducirla 100 ml de HNO₃. El resto del procedimiento es igual que para los metales ya descritos, siendo el volumen total de las alícuotas tomadas de 5 ml.

Las disoluciones patrón utilizadas fueron de 182 ppm para el caso del cinc y de 3 ppm para el magnesio, obteniendo los siguientes resultados:

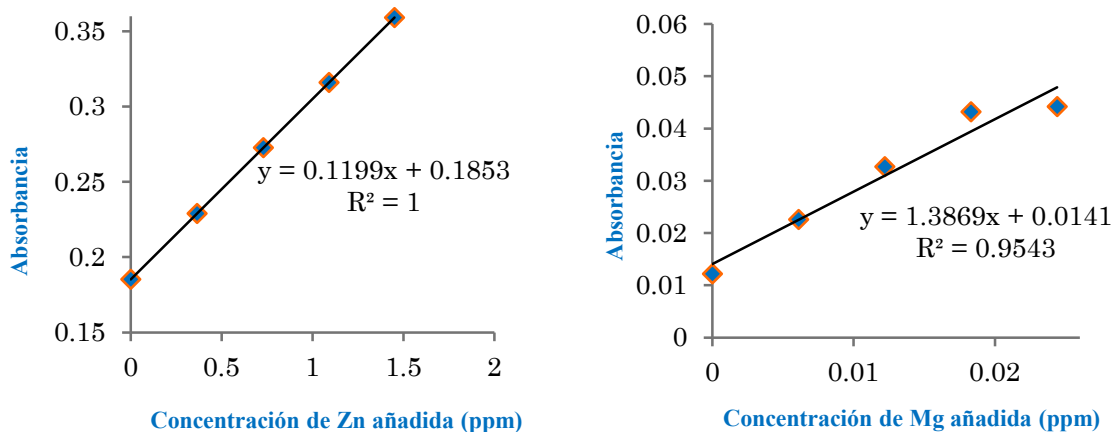


Figura 18. Determinación de cinc y magnesio en la muestra.

Se obtuvo un valor para la concentración de ambos metales de 1.545 ± 0.001 ppm para el cinc y 10 ± 3 ppb para el magnesio.

Tabla 12: Valores de concentración obtenidos en las muestras medidas corregida la dilución.

Metal	Concentración disolución patrón (ppm)	Concentración determinada (ppm)	Concentración por fibra en 100 ml de disolución
Cu	15	0.45 ± 0.39	0.0225 ± 0.0195
Pb	10	0.72 ± 0.15	0.036 ± 0.006
Zn	8000	1.545 ± 0.001	0.1545 ± 0.001
Mg	145	0.010 ± 0.003	0.010 ± 0.003
Sb	10	3.60 ± 0.59	0.18 ± 0.03

4.7.2. DETERMINACIÓN DE METALES EN RESIDUOS DE DISPARO REALES

En vista de los resultados obtenidos con las muestras de disoluciones de un disparo simulado, se intentaron determinar los mismos metales en muestras reales. Para ello, se tomaron tres muestras con tres fibras de vidrio diferentes de las manos de una persona tras realizar un disparo con un rifle. Previamente al disparo se tomó una muestra de la mano que se utilizó como blanco.

A continuación se sumergieron las fibras en 11 ml de HNO_3 , que es la mínima cantidad necesaria para realizar las experiencias en el caso de que se obtuviera una señal que permitiera realizar las medidas diluyendo la muestra original. Las fibras se mantuvieron durante 10 minutos en un baño de ultrasonidos filtrando la disolución resultante.

Se reservó un mililitro de esta disolución para determinar el magnesio y el cinc.

Determinación de la concentración de cobre, plomo y antimonio:

Del filtrado se tomaron tres alícuotas de 2 ml, en una se determinó el cobre, en otra el plomo, y en la última el antimonio. Se obtuvieron los siguientes valores para la absorbancia de cada muestra:

$$A_{\text{Cu}}=0.0013 \quad A_{\text{Pb}}=0.0010 \quad A_{\text{Sb}}=0.0004$$

Al disponer de una cantidad reducida de muestra, la cual no es posible diluir más teniendo en cuenta los valores tan bajos de absorbancia obtenidos para esta disolución, no se pudo aplicar el método de la adición estándar, ya que sería necesario disponer como mínimo 5 alícuotas para cada metal.

Determinación de la concentración de cinc y magnesio:

Para el caso del cinc y el Mg, se diluye la muestra problema en proporción 1:50 con HNO_3 y se preparan 5 alícuotas de 6 ml cada una. Como en los casos anteriores la determinación se llevó a cabo mediante adición estándar utilizando una disolución de 18 ppm para el cinc y una disolución de 3 ppm para el magnesio.

Se midió la absorbancia para el cinc y magnesio de estas disoluciones. Igual que en los casos anteriores, se representan gráficamente los resultados.

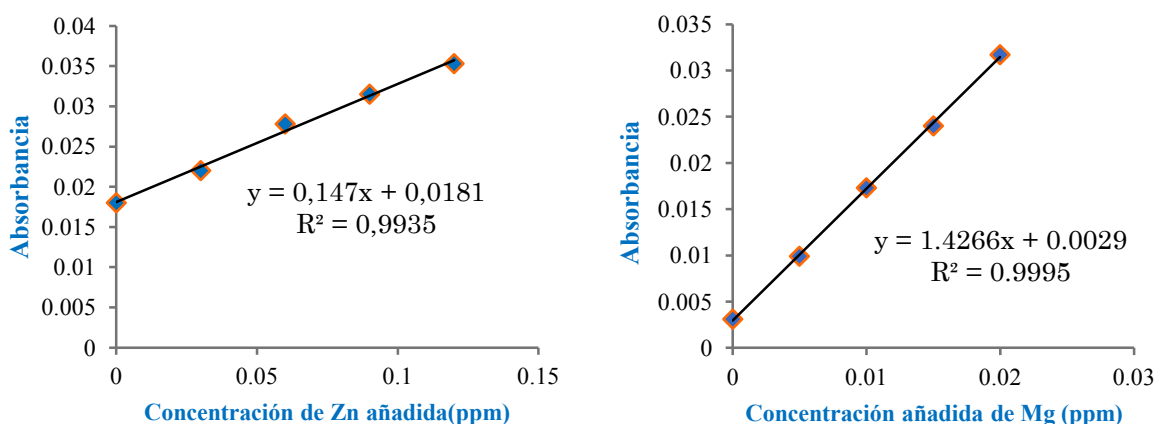


Figura 19. Determinación de cinc y magnesio en la muestra real.

Las concentraciones obtenidas fueron 0.12 ± 0.03 ppm para el cinc y 2.0 ± 0.8 ppb para el magnesio.

5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se extraen las siguientes conclusiones.

1. Se ha demostrado que la técnica de espectroscopía de absorción atómica es adecuada para la determinación de metales en residuos de disparo, incluso con equipos sencillos como el que hemos utilizado.
2. Las muestras contienen cinc y magnesio en mayor proporción que cobre y plomo, lo que dificulta su determinación simultánea ya que la técnica es más sensible para el cinc y el magnesio. Utilizar diferentes medios a diferentes pH no mejora la señal de los metales minoritarios frente a los mayoritarios, por lo que se decidió utilizar un medio ácido para la determinación de metales en muestras reales y simuladas.
3. A partir de un diseño de Plackett-Burmann se estudiaron las interferencias de los diferentes metales presentes en la muestra sobre el plomo y el cobre. En la determinación de cobre interfieren prácticamente todos los metales estudiados y la cantidad de ácido presente, y en la determinación de plomo, interfiere únicamente el cobre.
4. Debido a la presencia de las interferencias anteriormente descritas, es más adecuado proceder a la determinación de cobre y plomo a través del método de las adiciones estándar, el cual también se aplicó al resto de los metales para tener en cuenta en todos los casos el efecto matriz.
5. En el caso de las muestras de disparo simulado, dado que no existía limitación en cuanto a la cantidad de muestra analizada, pudimos determinar todos los metales en las concentraciones relativas que tendrían en una muestra real.
6. En las muestras reales no fue posible determinar plomo, cobre y antimonio, ya que se obtenían disoluciones muy diluidas para estos metales. Se debería tomar muestra después de varios disparos, para obtener concentraciones detectables.

ANEXO

COMPETENCIAS PARA EL TRABAJO FIN DE GRADO

Según la última modificación de la memoria de verificación del Grado en Química enviada a Consejo de Gobierno, para el trabajo fin de grado deben adquirirse las siguientes competencias y habilidades:

Básicas y generales:

CB1 - Que los estudiantes hayan demostrado poseer y comprender conocimientos en un área de estudio que parte de la base de la educación secundaria general, y se suele encontrar a un nivel que, si bien se apoya en libros de texto avanzados, incluye también algunos aspectos que implican conocimientos procedentes de la vanguardia de su campo de estudio.

CB2 - Que los estudiantes sepan aplicar sus conocimientos a su trabajo o vocación de una forma profesional y posean las competencias que suelen demostrarse por medio de la elaboración y defensa de argumentos y la resolución de problemas dentro de su área de estudio.

CB3 - Que los estudiantes tengan la capacidad de reunir e interpretar datos relevantes (normalmente dentro de su área de estudio) para emitir juicios que incluyan una reflexión sobre temas relevantes de índole social, científica o ética.

CB4 - Que los estudiantes puedan transmitir información, ideas, problemas y soluciones a un público tanto especializado como no especializado.

CB5 - Que los estudiantes hayan desarrollado aquellas habilidades de aprendizaje necesarias para emprender estudios posteriores con un alto grado de autonomía.

G1 - Demostrar conocimiento y comprensión de los hechos esenciales, conceptos, principios y teorías relacionadas con las áreas de la química.

G3 - Reconocer y analizar nuevos problemas dentro y fuera del ámbito de la química y plantear estrategias para solucionarlos.

G4 - Adquirir habilidad para evaluar, interpretar y sintetizar información química.

G5 - Saber implementar buenas prácticas científicas de medidas y experimentación.

G6 - Procesar y computar datos, en relación con la información y datos químicos.

G7 - Manipular con seguridad reactivos, instrumentos y dispositivos químicos.

G10 - Planificar, diseñar y ejecutar investigaciones prácticas, desde la etapa problema-descubrimiento hasta la evaluación y valoración de los resultados y descubrimientos.

G12 - Interpretar datos procedentes de observaciones y medidas de laboratorio en términos de significado y la teoría que soporta.

G13 - Valorar los riesgos en el uso de sustancias química y procedimientos de laboratorio.

G14 - Utilizar correctamente los métodos inductivo y deductivo en el ámbito de la química.

G16 - Relacionar la química con otras disciplinas.

G17 - Realizar cálculos y análisis de error con utilización correcta de magnitudes y unidades.

G18 - Realizar, presentar y defender informes científicos tanto de forma escrita como oral ante una audiencia.

Transversales

- T1 - Demostrar capacidad de análisis y de síntesis.
- T2 - Resolver problemas de forma efectiva.
- T3 - Poseer conocimientos de informática relativos al ámbito de estudio.
- T4 - Demostrar habilidades para la planificación y organización.
- T5 - Poseer la capacidad de tomar decisiones.
- T6 - Gestionar adecuadamente la información.
- T7 - Dominar la expresión y la comprensión de un idioma extranjero, preferiblemente inglés.
- T8 - Expresarse correctamente (tanto de forma oral como escrita) en castellano.
- T9 - Aprender de forma autónoma.
- T10 - Demostrar capacidad de liderazgo.
- T11 - Adquirir motivación por la calidad.
- T12 - Sensibilizarse con los temas vinculados con el medio ambiente.
- T13 - Demostrar capacidad de adaptación a nuevas situaciones.
- T14 - Mostrar iniciativa y espíritu emprendedor.
- T17 - Desarrollar el razonamiento crítico.
- T18 - Trabajar en equipo.
- T19 - Comprometerse con la ética y la responsabilidad social como ciudadano y como profesional.
- T20 - Adquirir o poseer las habilidades básicas en TIC (Tecnologías de la Información y Comunicación).
- T21 - Cualquier otra competencia derivada de la legislación vigente.