



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

---

---

---

**ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

**DETERMINACIÓN DE PLOMO EN RESIDUOS DE DISPARO DE ARMA DE FUEGO MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA SOBRE ELECTRODOS DE PELÍCULA DE BISMUTO**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**LICENCIADO EN QUÍMICA**

PRESENTA:

**ISRAEL SAMUEL IBARRA ORTEGA**

DIRECTOR:

**DR. JOSÉ ANTONIO RODRÍGUEZ ÁVILA**

PACHUCA DE SOTO, HGO.

OCTUBRE DE 2008



Este trabajo de investigación se realizó en los laboratorios de Química Analítica y Electroquímica del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

La investigación se realizó gracias al financiamiento de la UAEH (PAI 7A), del proyecto *“Diseño y validación de electrodos modificados como alternativa para la determinación en flujo de metales pesados. Aplicación a muestras de interés ambiental”*

Parte de este trabajo ha sido presentado en:

XX Congreso Nacional de Química Analítica (2006), con el trabajo: *“Determinación de la fracción lábil de Pb(II) en suelos mediante voltamperometría de redisolución anódica sobre electrodos de película de bismuto”*

XXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (2007), con el trabajo: *“Determinación de plomo en residuos de disparo de arma de fuego mediante voltamperometría de redisolución anódica sobre electrodos de película de bismuto”*

12th International conference on electroanalysis, ESEAC (2008), con el trabajo: *“Multicommutated anodic stripping voltammetry at tubular bismuth film electrode for lead determination in gunshot residues”*

## **AGRADECIMIENTOS**

Para hacer este sueño posible doy gracias al apoyo y comprensión de muchas personas a las cuales quiero agradecer.

En primer lugar doy gracias a Dios por guiar cada uno de mis pasos a lo largo de mi vida, por darme la mejor de las bendiciones; mis padres y mis hermanos, por darme luz y enseñanza en los momentos más difíciles, por rodearme de personas que me han dado su apoyo, su cariño y su amistad.

Doy gracias a mis padres Dagoberto y María, por darme la mejor herencia que podría tener; mi estudio y su infinito amor.

Asimismo les doy gracias por creer en mí, por todos los esfuerzos realizados en cada etapa de mi vida, por inculcarme una educación, por ayudarme a ser una mejor persona, por su apoyo, sus consejos y palabras de aliento en los momentos más difíciles, pero principalmente les doy gracias por ser mis amigos y principalmente por ser mis padres. Gracias.

A mis hermanos Yazmín y Simry, por el apoyo sentimental y moral que me han brindado, así mismo por compartir tristezas, alegrías, pero sobre todo por aguantar mis malos momentos.

Al Dr. José Antonio Rodríguez Ávila por brindarme su apoyo incondicional, su confianza, su amistad, asimismo le doy gracias por brindarme sus conocimientos y experiencia para poder culminar este trabajo. Gracias por creer en mí y por cada una de las oportunidades que me diste a lo largo de mi formación académica.

A todas y cada una de las personas que formaron parte del jurado, por brindarme sus aportaciones en la mejora de este trabajo y por el tiempo dedicado al mismo.

A mi abuelita Cayetana por cada palabra de superación, por su cariño, y por su ejemplo de fortaleza en todo momento, a ti Abue muchas gracias por todo.

Mi eterno agradecimiento a Gaby, que estuvo presente en cada día a lo largo de este proyecto, por su apoyo cuando lo necesite, por sus palabras de confort, y por haber soportado todos mis malos momentos, así como por haber compartido mis alegrías y tristezas. Por todo eso y más gracias.

Mil gracias a todas aquellas personas que me brindaron su cariño, amistad, ánimo y estímulo, Benny, Pris, Iván y Jaz, gracias por cada uno de los momentos que pase con ustedes, por darme lecciones de vida, por escucharme, por entenderme, pero sobre todo por ser ustedes. Gracias.

Mil palabras no bastaran para agradecer a todos ustedes, de todo corazón, que Dios los bendiga a lo largo de su vida, porque han sido una enorme bendición en mi vida.

## ÍNDICE

Índice de Figuras	i
Índice de Tablas	ii
<b>RESUMEN</b>	iv
<b>1.-ANTECEDENTES</b>	1
1.1.- Origen y composición de residuos de arma de fuego	2
1.2.- Identificación de Pb en residuos de disparo de arma de fuego	4
1.2.1.- Pruebas Cualitativas	5
1.2.1.1.- Prueba de Harrison y Gilroy	5
1.2.2.- Pruebas Cuantitativas	6
1.2.2.1.- Análisis por activación neutrónica	6
1.2.2.2.- Espectroscopía de absorción atómica	7
1.2.2.3.- Microscopía electrónica de barrido	8
1.2.2.4.- Técnicas electroquímicas	9
1.3.- Voltamperometría de redisolución anódica	10
1.3.1.- Electrodeposición	10
1.3.2.- Periodo de reposo	12
1.3.3.- Redisolución	12
1.3.3.1.- Voltamperometría diferencial de pulsos	13
1.3.3.2.- Voltamperometría de onda cuadrada	14
1.4.- Técnicas de flujo	15
1.4.1.- Análisis de inyección en flujo (FIA)	16
1.4.2.- Análisis de inyección secuencial (SIA)	17
1.4.3.- Sistemas multiconmutado (MC)	17
1.5.- Detección electroquímica en flujo	18
1.6.- Electrodo de película de bismuto	19
<b>2.- OBJETIVOS</b>	21

2.1.-Objetivos particulares	21
2.2.-Objetivo general	21
<b>3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>23</b>
3.1.- Materiales y reactivos	23
3.2.- Equipos	23
3.3.- Obtención de muestras	25
3.4.- Construcción de electrodos de trabajo	26
3.4.1.- Electrodos convencionales	26
3.4.2.- Celda electroquímica tubular	27
3.5.- Análisis de las muestras	28
3.5.1.- Electrodos convencionales	28
3.5.2.- Sistema multiconmutado	29
3.5.3.- Espectroscopía de Absorción Atómica	30
<b>4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>32</b>
4.1.- Optimización del sistema convencional	32
4.1.1.- Potencial de deposición	32
4.1.2.- Altura de potencial	34
4.1.3.- Frecuencia	36
4.1.4.- Propiedades analíticas	36
4.1.5.-Aplicación analítica	38
4.2.- Optimización del sistema de flujo multiconmutado	40
4.2.1.- Composición electrolito soporte	40
4.2.2.-Caudal de trabajo	42
4.2.3.- Propiedades analíticas	44
4.2.4.-Aplicaciones analíticas	47
<b>5.- CONCLUSIONES</b>	<b>49</b>
<b>6.- REFERENCIAS</b>	<b>51</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Componentes del cartucho.	2
<b>Figura 2.</b>	Reacción entre el rodizonato de sodio y los iones $M^{2+}$ . Donde $M=Pb, Ba$ .	6
<b>Figura 3.</b>	A) Espectro de energía dispersiva (EDS) y B) microfotografía de una partícula esférica obtenida de un residuo de arma de fuego.	9
<b>Figura 4.</b>	Etapas experimentales realizadas en técnicas voltamperométricas.	10
<b>Figura 5.</b>	Programa de potencial en función del tiempo para la voltamperometría diferencial de pulsos.	13
<b>Figura 6.</b>	Programa de potencial en función del tiempo para la voltamperometría de onda cuadrada.	14
<b>Figura 7.</b>	Esquema del montaje FIA.	16
<b>Figura 8.</b>	Esquema representativo de un sistema SIA.	17
<b>Figura 9.</b>	Esquema del montaje sistema multiconmutado.	18
<b>Figura 10.</b>	Sistema de flujo multiconmutado para la determinación de $Pb(II)$ en GSR.	25
<b>Figura 11.</b>	Regiones muestreadas de la mano.	26
<b>Figura 12.</b>	Esquema de construcción de electrodos de geometría convencional.	28
<b>Figura 13.</b>	Esquema de la celda electroquímica de flujo de geometría tubular.	29
<b>Figura 14.</b>	Efecto de la intensidad de señal ( $\mu A$ ) en función del potencial de deposición (V).	34
<b>Figura 15.</b>	Efecto de la altura de potencial sobre la intensidad ( $\mu A$ )	36
<b>Figura 16.</b>	Variación de la frecuencia en función de la intensidad ( $\mu A$ ).	37
<b>Figura 17.</b>	Voltamperogramas obtenidos por SW-ASV sobre electrodo de película de bismuto.	38

- Figura 18.** Efecto de la concentración de Bi(III) en la disolución transportadora sobre la señal anódica. 43
- Figura 19.** Voltamperogramas y línea de calibrado de Pb(II) utilizando disoluciones estándar de 0.5 a 10.0 mg L<sup>-1</sup> 46

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b>	Componentes más utilizados en la fabricación de explosivos	3
<b>Tabla 2.</b>	Efecto del potencial de deposición sobre la altura de la señal anódica	34
<b>Tabla 3.</b>	Efecto de la altura de potencial (mV) en la señal anódica de Pb(II)	35
<b>Tabla 4.</b>	Parámetros de regresión de las líneas de calibrado. $i$ ( $\mu\text{A}$ ) vs concentración de Pb(II) ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).	38
<b>Tabla 5.</b>	Efecto de interferentes orgánicos sobre la señal analítica. [Interferente]=10[Pb(II)]	39
<b>Tabla 6.</b>	Contenidos de Pb(II) ( $\mu\text{g muestra}^{-1}$ ) utilizando distintas disoluciones extractantes durante el muestreo	40
<b>Tabla 7.</b>	Contenido de Pb(II) ( $\mu\text{g muestra}^{-1}$ ) en zonas dorsal y palmar determinado mediante el ASV y AAS.	40
<b>Tabla 8.</b>	Efecto de la concentración de la disolución tampón de acetatos a concentraciones de (0.1, 0.5 y 1.0 mol L <sup>-1</sup> ).	42
<b>Tabla 9.</b>	Evaluación de la influencia del caudal en el intervalo de 0.5-2.5 mL min <sup>-1</sup> .	44
<b>Tabla 10.</b>	Resumen de las condiciones óptimas del sistema.	44
<b>Tabla 11.</b>	Parámetros de regresión de las líneas de calibrado. $i$ ( $\mu\text{A}$ ) vs concentración de Pb(II) ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).	45
<b>Tabla 12.</b>	Efecto de interferentes sobre la señal analítica en sistema multiconmutado.	47
<b>Tabla 13.</b>	Contenidos promedio de Pb(II) ( $\mu\text{g muestra}^{-1}$ , n=16) en zonas palmar y dorsal utilizando el método propuesto de AAS	48

## RESUMEN

La determinación de plomo en residuos de disparo de arma de fuego se ha realizado a partir de 1959, debido a que es uno de los componentes principales de la pólvora. El área de la química forense ha requerido desde sus inicios cuantificar este elemento presente en residuos de disparo de arma de fuego en concentraciones bajas (del orden de  $\mu\text{g}$ ), por lo que se han desarrollado diversas metodologías analíticas, siendo la microscopia electrónica de barrido, análisis por activación neutrónica y la espectroscopia de absorción atómica las técnicas más utilizadas en la actualidad, la principal desventaja de estas metodologías es el uso de instrumentación de alto costo y difícil manejo.

Las técnicas electroquímicas han sido propuestas como una opción viable en la determinación de residuos de plomo en muestras de disparo de arma de fuego, sin embargo, pese a los competitivos límites de detección obtenidos para determinación de plomo mediante voltamperometría de redisolución anódica sobre electrodos de gota colgante y de película de mercurio, el uso de esta técnica se ha visto restringido debido a la toxicidad que presenta el mercurio así como sus sales.

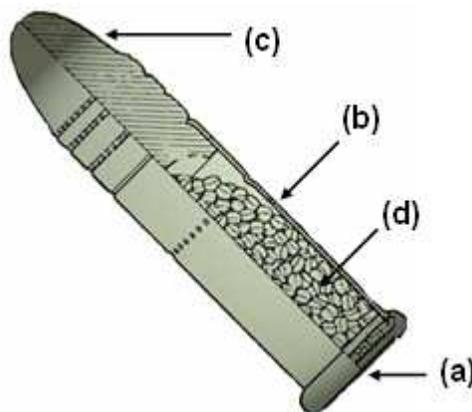
En la búsqueda nuevas opciones, se propuso a inicios de la presente década el uso de electrodos de película de bismuto (BFE) como una alternativa viable para reemplazar los electrodos de mercurio. Por lo anteriormente descrito, en el presente trabajo se plantea la posibilidad de utilizar los BFE para la determinación de plomo en residuos de disparo de arma de fuego mediante voltamperometría de redisolución anódica. Inicialmente se utilizan electrodos de trabajo tipo grafito-resina epóxica como sustratos para formar películas de bismuto. Posteriormente se utiliza una celda tubular miniaturizada y se acopla la metodología de análisis en discontinuo. Ambas alternativas fueron optimizadas y aplicadas al análisis de residuos de plomo, validándose los datos con los obtenidos mediante espectroscopía de absorción atómica.

**ANTECEDENTES**

## 1.- ANTECEDENTES

### 1.1. Origen y composición de residuos de arma de fuego

Los residuos de disparo de arma de fuego están ligados al uso de balas, que de manera general constan de las siguientes partes (Figura 1): a) cebador, b) casquillo, c) proyectil y d) detonador (pólvora). Cuando el cebador del cartucho es impactado, la aleación metálica que lo compone se deforma produciendo un aumento en la presión interna del cartucho, lo que trae consigo la explosión del detonante. Durante el proceso se genera un aumento de la temperatura y la presión de aproximadamente de 1500-2000°C y  $10^4$  kPa en cuestión de milisegundos.



**Figura 1.** Componentes del cartucho. (a) cebador, (b) casquillo, (c) proyectil, (d) detonador

El detonante está compuesto por pólvora, la cual es una sustancia explosiva utilizada principalmente como propulsor de proyectiles en las armas de fuego, además con fines acústicos en los juegos pirotécnicos. La pólvora se clasifica de modo general en dos grupos: las denominadas negras y las pólvoras sin humo o piroxiladas. Durante años se han utilizado diversos materiales para la fabricación de explosivos, siendo los principales la nitrocelulosa y nitroglicerina. Además de éstos compuestos el propulsor contiene a menudo nitratos, ésteres como el dinitrito de etilen glicol, estabilizadores (difenilamina), modificadores de encendido

(2,4-dinitrotolueno) y otros materiales en bajas concentraciones. La Tabla 1 muestra los componentes más utilizados en la fabricación de explosivos [1].

**Tabla 1.** Componentes más utilizados en la fabricación de explosivos [1]

Estifnato de plomo	Tiocianato de plomo
Azida de plomo	2,6-dinitroquinona-2-diávida
Azida de plata	Diazodinitrofenol (DDNP)
Fulminato de mercurio	Dinitrodihidroxi-diazobenceno
Etilendinitramina de plomo	Dinitrofenilazida de plomo
2,4-dinitrobenzoato de plomo	Estifnato ferrico
3,5-dinitrobenzoato de plomo	Nitroaminotetrazol
3-nitroftalato de plomo	Trinitrofluoroglucinol de plomo
Dinitrosalicilato de plomo	Nitroamino guanidina de plomo
Hipofosfito de plomo	Diazodinitrofenol
Perclorato de potasio	

Los procesos de combustión durante la descarga de un arma de fuego no son totalmente eficientes y como consecuencia existen residuos de pólvora sin quemar en la parte baja del barril y en el barril del arma de fuego. Estos residuos se encuentran en mayor proporción en armas de barril corto pero incluso en armas de fuego con un barril mas largo la pólvora sin quemar no esta totalmente ausente aún cuando se tiene una mejor oportunidad de quemar la pólvora existente.

Cuando un arma es disparada los residuos de pólvora son emitidos en forma de cono y se depositan en las manos de la persona quien ha disparado un arma de fuego, así como en el rostro de una persona en el caso del manejo de un arma tipo rifle. Estos residuos pueden ser identificados e interpretados mediante diversas técnicas. Los resultados obtenidos son de gran utilidad para la asistencia policíaca en la reconstrucción de escenas de disparo de arma de fuego, así como para la identificación de la persona quien ha descargado un arma de fuego. Para un científico forense el área de la química no es un asunto trivial ya que la

interpretación y la identificación de estos residuos son un asunto complicado y de mucho cuidado [1].

Materiales químicos como nitratos, cloratos y algunos metales como plomo, bario y antimonio son encontrados en residuos de disparo de arma de fuego. Un problema relacionado con este hecho es que estos compuestos se encuentran en la naturaleza, por lo que si se lleva a cabo una prueba química puede generar falsos positivos.

### **1.2.- Identificación de Pb en residuos de disparo de arma de fuego**

La mayoría de los elementos que componen el cartucho son compuestos que contienen bario, antimonio y plomo. Las altas temperaturas de combustión de pólvora pueden causar rociaduras de sales de plomo y antimonio durante la descarga del proyectil. Si se demuestra la presencia de estos residuos en las manos de una persona, se sugiere que ha disparado un arma de fuego, o ha manejado un arma de fuego sin haberla disparado.

La cantidad promedio de bario, antimonio y plomo en las manos de una persona que ha disparado un arma de fuego es de 0.8, 0.08 y 20.0  $\mu\text{g muestra}^{-1}$  de bario, antimonio y plomo, respectivamente [1]. Los niveles de estos metales encontrados en individuos que han manejado un arma sin haberla disparado son del orden de 1.8, 0.22 y 49.0  $\text{pg muestra}^{-1}$  en el mismo orden que el mencionado anteriormente [2]. Estos niveles son bajos, lo que requiere el uso de técnicas analíticas sensibles que ayuden a proporcionar resultados exactos. El uso de niveles predeterminados de bario, antimonio y plomo indican la presencia de residuos de disparo de arma de fuego a través del cambio en la composición de los mismos [3].

Los residuos metálicos no permanecen un largo tiempo en las manos de una persona viva, pero si lo hacen en las manos de un cadáver. Aunque es posible no encontrar los residuos transcurridas 1-2 horas desde que se realizó el disparo. En el contexto de una investigación criminal, se requiere de un muestreo temprano de

los residuos. Si la persona ha lavado sus manos o ha pasado largo tiempo después de la descarga, es muy probable que el intento para demostrar la presencia de residuos no sea satisfactorio.

Personas de ocupaciones específicas pueden mostrar niveles elevados de bario, antimonio, y plomo. El plomo es encontrado en materiales de plomería, baterías y pinturas. El antimonio forma parte de los componentes de algunas pinturas y en aleaciones metálicas utilizadas en motores. El bario se encuentra en pigmentos de pinturas y en grasa de automóvil. Es poco común que los niveles de los tres elementos sean elevados, o que estén relacionados. Por ejemplo si un analista encuentra en una prueba niveles de antimonio en exceso a los niveles de bario el analista sospecharía de una contaminación medioambiental en lugar de la asociación con la descarga de un arma de fuego y dudaría por consiguiente expresar una opinión.

Las pruebas analíticas forenses más utilizadas pueden dividirse en dos grupos, pruebas cualitativas y cuantitativas. De manera general las pruebas más utilizadas son:

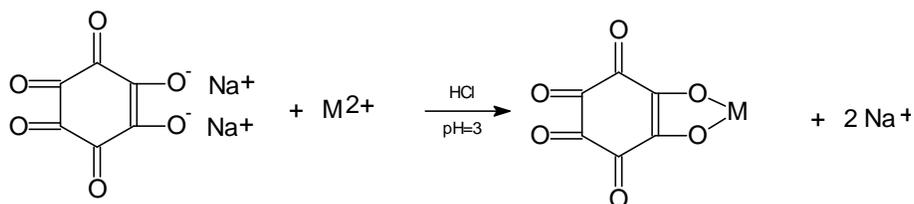
### **1.2.1.- Pruebas cualitativas**

#### **1.2.1.1.- Prueba de Harrison y Gilroy**

La prueba fue descrita por primera ocasión por Harrison y Gilroy en 1959 [4]. En su trabajo se describe el uso de rodizonato de sodio para la detección de iones Ba(II), Sb(III) y Pb(II) en residuos de disparo de arma de fuego.

La prueba de rodizonato es una prueba efectiva para la determinación de Pb(II), Ba(II) y Sb(III) a los niveles encontrados en los residuos de arma de fuego, pero tiene limitaciones cuando las concentraciones son muy elevadas ( $>100.0 \mu\text{g muestra}^{-1}$ ). La prueba se basa en la formación de especies de baja solubilidad

formadas entre el rodizonato y los iones  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Sb}^{3+}$  de acuerdo a la reacción de la Figura 2. La formación del precipitado se comprueba visualizando la muestra bajo el microscopio óptico. Se considera la prueba positiva cuando se observan cristales rojos.



**Figura 2.** Reacción entre el rodizonato de sodio y los iones  $M^{2+}$ . Donde  $M=\text{Pb}$ .  $\text{Ba}$ .

Una de las limitantes principales es que los tres elementos se encuentran relacionados con el cebador del cartucho, por lo que se pueden encontrar residuos encontrados en las manos de las personas que no han disparado un arma de fuego. Una prueba cualitativa, como sugirió Harrison y Gilroy, no es suficiente; se necesitan confirmar los resultados con una prueba cuantitativa para distinguir los niveles normales de estos elementos junto con los niveles asociados con la descarga de un arma de fuego.

La principal contribución del trabajo de Harison y Gilroy a la comunidad forense radica en la posibilidad de utilizar el perfil de concentraciones de los residuos del cebador (bario, antimonio y plomo) como un indicador para corroborar si una persona realmente ha disparado o ha manejado un arma de fuego. A partir de las conclusiones de este trabajo se desarrollaron diversas técnicas instrumentales con la sensibilidad suficiente para analizar de manera cuantitativa estos elementos.

## 1.2.2.- Pruebas cuantitativas

### 1.2.2.1.- Análisis por activación neutrónica

El análisis por activación neutrónica (NAA) es una excelente técnica para la determinación de bario y antimonio en residuos de disparo de arma de fuego, pero

no para la determinación de plomo. El uso de esta técnica es limitada ya que requiere de la instalación de equipos sofisticados que incluyen: un reactor y una terminal de flujo de neutrones de aproximadamente  $10^{12}$  neutrones  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . La radioactividad es típicamente moderada, su detección se realiza utilizando germanio,  $^{139}\text{Ba}$  y  $^{122}\text{Sb}$ , los cuales son determinados cuantitativamente por comparación simultánea con la irradiación de estándares.

La separación radioquímica es generalmente necesaria para eliminar las interferencias que por otra parte podrían ocurrir como resultado del sodio. El NAA, aplicado al análisis de residuos de disparo de arma de fuego, fue muy utilizado durante un periodo breve en los años 1960. Los resultados obtenidos permitieron recaudar mucha de la información necesaria para la interpretación de residuos de disparo de arma de fuego [2, 5–9]. De acuerdo a la comunidad forense un estudio de más de 1500 pruebas en un periodo de ocho años publicado por Krishnan [10] y 1250 pruebas en un periodo de seis años publicadas por Rudzitis [11]. El NAA representa un medio legítimo para la determinación de residuos de disparo de arma de fuego, aunque su uso se ha visto eclipsado gracias al desarrollo de otras técnicas como la espectroscopia de absorción atómica (AAS) o la microscopia electrónica de barrido (SEM).

#### **1.2.2.2.- Espectroscopía de absorción atómica**

La limitación del NAA para la determinación de plomo en niveles bajos de concentración así como el rápido desarrollo de la instrumentación analítica de la AAS permitió su aplicación en el estudio de residuos de disparo de arma de fuego. La metodología en llama y particularmente con horno de grafito permite alcanzar límites de detección e intervalos de trabajo adecuados para la determinación de niveles bajos de concentración de bario, antimonio y plomo en residuos de disparo de arma de fuego [12 – 15].

El uso de tubos de grafito como atomizadores es apropiado para el caso de la determinación de antimonio y plomo, sin embargo el bario reacciona con el carbono o grafito para formar carburos. El uso de tantalio como modificador permite disminuir la formación de carburos y mejorar la atomización de los tres elementos [16].

### **1.2.2.3.- Microscopía electrónica de barrido**

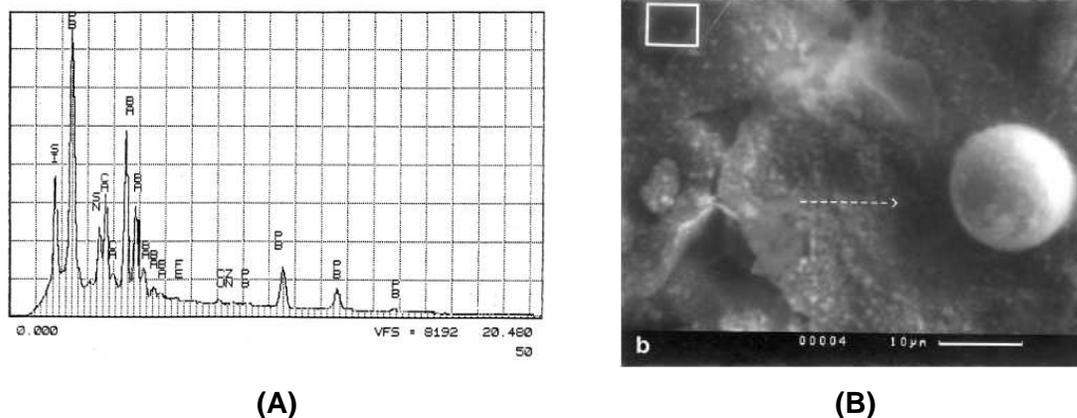
En 1971, Boehn observó por medio de MEB partículas micrométricas clasificándolas de acuerdo a su tamaño y a su naturaleza, estas parecían estar asociadas con la descarga de un arma de fuego [17]. En una segunda investigación por Wolten y Nesbitt del grupo aeroespacial El Segundo, California, se estudio el origen de las partículas de residuo de disparo de arma de fuego, concluyendo que ciertas partículas provenían del cebador y la bala.

Los gases extendidos a causa de la bala comprimida axialmente generan fragmentos de plomo en fase vapor. El plomo puede condensarse por si mismo, o hacerlo alrededor de otras partículas.

En 1982, Basu describió la formación de los residuos de disparo de arma de fuego como una función de una exposición térmica [18]. Cuando la mezcla del cebador detona, la temperatura se eleva aproximadamente 1500-2000°C dentro de 0.2 ms. La temperatura excede la temperatura de vaporización del plomo (1620°C), bario (1140°C) y antimonio (1380°C). Aunque se maneja dentro del estado de vapor, ellos condensan en el estado líquido a causa de una supersaturación. El vapor se condensa y forma partículas esféricas con diámetros que se encuentran en el intervalo de 2 a 10  $\mu\text{m}$ .

La principal ventaja del uso de la microscopía electrónica de barrido en la detección de residuos de arma de fuego es que las partículas pueden visualizarse de manera directa. Cuando la partícula es localizada el perfil elemental de la

partícula puede analizarse mediante el espectro de energía dispersiva (EDS). La posibilidad de observar la morfología de la partícula permite excluir otras posibles fuentes no provenientes de disparos de arma de fuego. Un ejemplo de la morfología y de los EDS de una partícula se muestra en la Figura 3.



**Figura 3.** A) Espectro de energía dispersiva (EDS) y B) microfotografía de una partícula esférica obtenida de un residuo de arma de fuego [19].

#### 1.2.2.4.- Técnicas electroquímicas

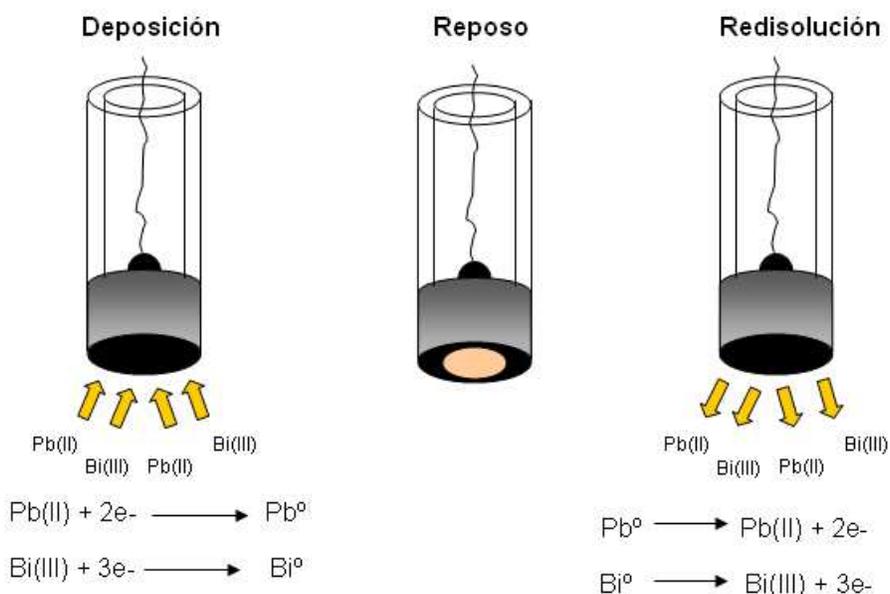
El plomo y antimonio en los niveles encontrados en residuos de disparo de arma de fuego pueden determinarse de manera exitosa mediante voltamperometría de redisolución anódica (ASV). El sistema electroquímico más utilizado emplea un alambre de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de gota colgante de mercurio como electrodo de trabajo [20].

El plomo, antimonio se depositan sobre la gota colgante de mercurio y posteriormente se redisuelve el metal aplicando un barrido anódico de potencial. La altura de las señales obtenidas para Pb, -0.47 V, Sb, -0.16 V, son proporcionales a la concentración en disolución. Debido a su simplicidad y bajo costo esta técnica ha sido una alternativa viable para el análisis de estos metales a bajas concentraciones.

### 1.3.- Voltamperometría de redisolución anódica

Las técnicas voltamperométricas de redisolución se basan en la preconcentración de un analito presente en disolución en la superficie de un electrodo, el depósito formado es posteriormente redisoluelto mediante el empleo de una técnica voltamperométrica [21 – 22]. Si las condiciones experimentales se mantienen homogéneas, la corriente de pico puede emplearse para determinar la concentración en disolución de la especie preconcentrada.

Las etapas experimentales que se realizan en estas técnicas se visualizan en la Figura 4 y se describen a continuación:



**Figura 4.** Etapas experimentales realizadas en técnicas voltamperométricas.

#### 1.3.1- Deposición

La formación del depósito de metales sobre la superficie del electrodo de trabajo se lleva a cabo en una disolución en agitación a un potencial constante ( $E_d$ ), que permita la reducción de los iones metálicos de interés para formar el

correspondiente depósito. Dicho potencial habrá de elegirse de acuerdo con las especies a determinar, seleccionándose generalmente un valor que sea varias décimas de voltio más negativo que el potencial normal condicional del ión metálico a analizar. Este potencial de deposición se mantiene durante un cierto periodo de tiempo ( $t_d$ ), en función de los niveles de concentración del analito. Los parámetros instrumentales que se deben controlar en esta etapa son: el potencial de deposición, el tiempo de deposición y la velocidad de agitación.

Dependiendo del valor del potencial aplicado se depositan y posteriormente se redisuelven uno o más de estos iones, requiriéndose un potencial de electrodeposición más negativo a medida que disminuye el potencial redox del metal por depositar. En consecuencia, cuando se tienen picos parcialmente solapados, la elección adecuada del potencial de deposición puede mejorar la selectividad de la determinación.

Por lo que se refiere al tiempo de deposición, debe ser cuidadosamente controlado. En general un periodo de deposición grande conduce a una mayor cantidad analito disponible en el electrodo para la etapa de redisolución, no obstante, periodos excesivamente largos pueden ocasionar fenómenos perjudiciales, como formación de compuestos intermetálicos. Por lo general para concentraciones de analito entre  $10^{-7}$  y  $10^{-9}$  M son suficientes periodos comprendidos entre 2 y 12 minutos.

La etapa de deposición se ve facilitada por un transporte convectivo de los iones hacia la superficie del electrodo de trabajo, lo que se consigue bien mediante la rotación del electrodo de trabajo o por agitación de la disolución. La sensibilidad de las medidas depende, en gran parte, de la efectividad del sistema hidrodinámico, ya que este influye sobre la cantidad de analito depositado.

### **1.3.2.- Periodo de reposo**

Durante la etapa de deposición, la concentración del analito en el electrodo presenta una distribución parabólica, aumentando en dirección hacia la disolución. Esta distribución tiende a hacerse mas uniforme al aumentar el tiempo de deposición. Sin embargo tras la etapa de electrodeposición comienza el periodo de reposo donde normalmente se detiene la agitación, lo que hace decaer drásticamente la corriente a la que ahora sólo contribuye el transporte por difusión, permitiendo alcanzar rápidamente una distribución uniforme.

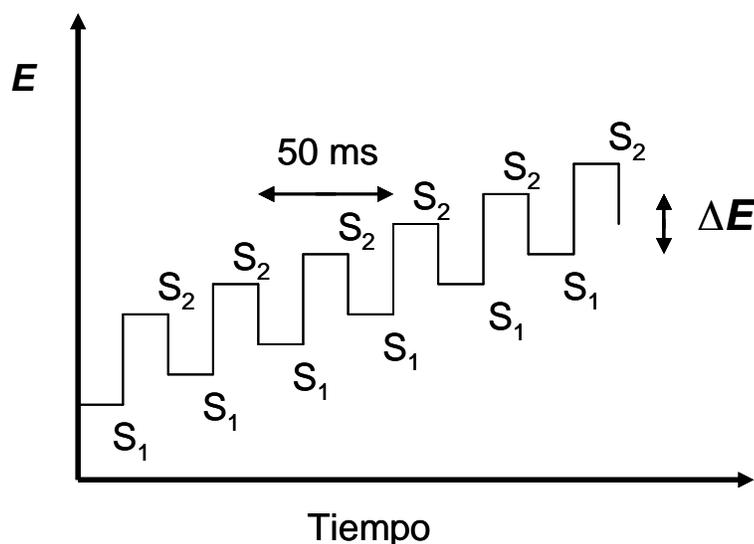
### **1.3.3.- Redisolución**

Una vez concluido el periodo de reposo, la película formada se redisuelve aplicando un potencial anódico al electrodo de trabajo. Cuando se alcanza el potencial del par redox correspondiente, se produce la oxidación electroquímica del metal, dando lugar a una señal de redisolución, cuya intensidad será proporcional a la concentración del metal en disolución y cuya medida constituye la base de la determinación cuantitativa.

El barrido de potencial puede aplicarse de manera general utilizando la modalidad lineal, donde el potencial aplicado es proporcional al tiempo de aplicación o utilizando pulsos de potencial, donde la curva potencial-tiempo tiene un perfil escalonado. Las técnicas de pulsos permiten alcanzar límites de detección menores, por lo que en la actualidad son las más empleadas en el análisis mediante ASV. Las modalidades más usadas son la voltamperometría diferencial de pulsos (DPV) y la voltamperometría de onda cuadrada (SWV), que se describen brevemente a continuación.

### 1.3.3.1.- Voltamperometría diferencial de pulsos

La voltamperometría diferencial de pulsos (DPV) es una técnica útil para la determinación de especies orgánicas e inorgánicas a niveles traza. Se trata de una combinación de pulsos superpuestos sobre un potencial lineal aplicado a un electrodo de trabajo. La corriente se registra dos ocasiones, antes de la aplicación del pulso y una vez concluido el pulso (después ~40 ms). La primera corriente se resta de la segunda, por lo que el voltamperograma de pulso es un gráfico de diferencias de corriente ( $\Delta i$ ) en función del potencial ( $E$ ) antes de aplicar el pulso (Figura 5). El uso de pulsos minimiza los efectos de la corriente de fondo y mejora la relación señal-ruido con lo cual se mejora el límite de detección. Cuando ambos potenciales, el potencial previo y el potencial después del pulso, están lejos del potencial formal del analito en disolución no se observará ningún cambio en la corriente de fondo [22 –23].



**Figura 5.** Programa de potencial en función del tiempo para la voltamperometría diferencial de pulsos

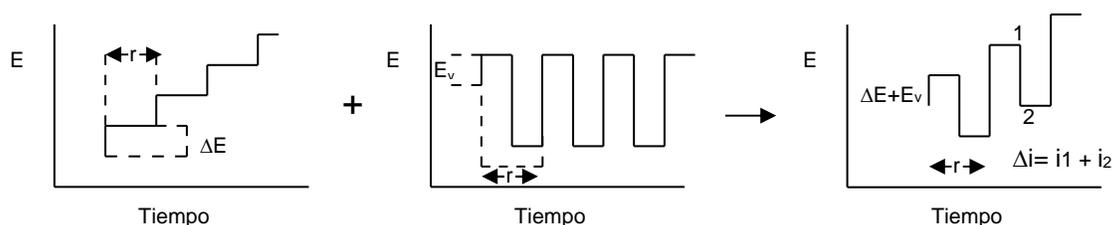
Las señales analíticas pueden ser resueltas mediante el uso de DPV. En varias situaciones las señales son separadas hasta 50 mV, lo que permite la determinación de una especie. Tal cuantificación no sólo depende del potencial de

la señal correspondiente, sino también de la anchura del pico, la amplitud, el tiempo del pulso y la velocidad de barrido. Dichas variables están relacionadas con la sensibilidad y la resolución de las señales.

La DP-ASV, gracias a los bajos límites de detección alcanzados (aproximadamente  $2.0 \mu\text{g L}^{-1}$ ), ha sido utilizada con éxito en la determinación de plomo en diversas matrices como por ejemplo, aguas, suero sanguíneo, orina y fármacos [24-25].

### 1.3.3.2.- Voltamperometría de onda cuadrada

Esta técnica es una combinación de una modulación de onda cuadrada de gran amplitud con una rampa de potencial en forma de escalera (Figura 6).



**Figura 6.** Programa de potencial en función del tiempo para la voltamperometría de onda cuadrada

Los voltamperogramas en forma de pico proporcionan una excelente sensibilidad y una minimización de las corrientes de fondo, además de poder obtenerse a elevadas velocidades de barrido de potencial. Otra de sus ventajas en el uso de esta técnica es la de poder realizar experimentos idénticos de manera repetida y promediar los resultados con objeto de aumentar la relación señal/ruido [26 - 28].

En voltamperometría de onda cuadrada la corriente neta produce una excelente discriminación de las corrientes de fondo, las cuales, constituyen el factor crítico que fija los límites de detección en las técnicas voltamperométricas. Por otra parte en análisis de trazas, la reducción del oxígeno produce a menudo corrientes de

fondo inaceptablemente elevadas e inestables. Trabajando con onda cuadrada sobre la meseta de la corriente límite de reducción del oxígeno, estas corrientes son sustraídas automáticamente.

Esta técnica desde su aparición se ha ocupado de diferentes campos de estudio debido a los bajos límites de detección alcanzados, 0.05-4.0  $\mu\text{g L}^{-1}$  con tiempos de deposición de 1.0-10.0 min. La SW-ASV ha sido aplicada a muestras de agua potable, de mar e incluso para el análisis de plomo en esporas marinas [29-31].

#### **1.4.- Técnicas de flujo**

Los sistemas de análisis en flujo son herramientas excelentes para la manipulación de disoluciones y por consiguiente, llevar a cabo métodos relacionados para mejorar el análisis químico. Las técnicas en flujo permiten aislar el sistema de análisis minimizando su contaminación [32].

Estos sistemas proporcionan como ventajas adicionales una reducción significativa en el consumo de muestras y reactivos, una buena reproducibilidad de la metodología analítica y la construcción de sistemas con un alto grado de automatización. De manera general este tipo de sistemas han sido bien recibidos por las áreas ambientales y de la salud.

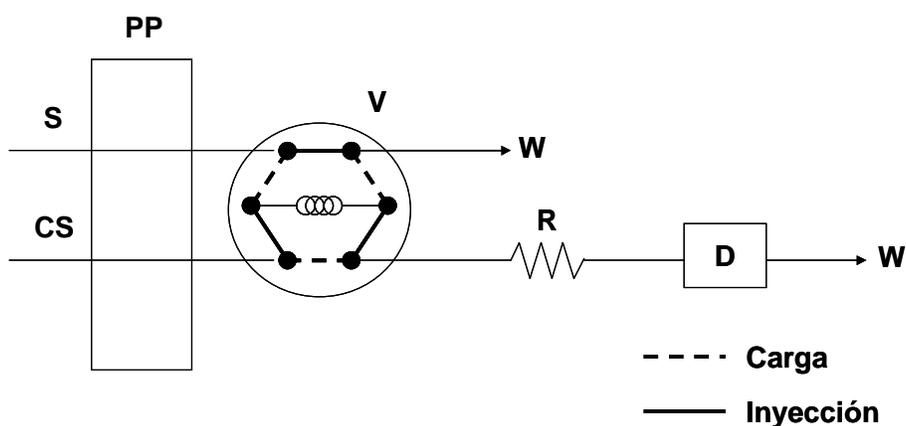
Los sistemas de flujo tienen como componentes:

- Un sistema de propulsión: Encargado de impulsar, a un determinado caudal, los diferentes fluidos hacia el detector.
- Un sistema de inyección: Utilizado para introducir periódicamente, de forma precisa y exacta, un pequeño volumen de muestra en el seno de la disolución transportadora.
- Un sistema de distribución o gestión de los líquidos: Normalmente, tubos de teflón.
- Un sistema de detección: Lugar donde se registra la señal analítica.

En estos sistemas, la muestra se mezcla con los reactivos y con una disolución transportadora, de manera que cuando llega al detector ha sufrido un cierto grado de dispersión (dilución) que se mantendrá constante siempre que no se modifiquen las condiciones experimentales como son: caudal, volumen de inyección, diámetro, longitud de los tubos, etc. En los sistemas de flujo con detección electroquímica es necesario que cuando la zona de muestra dispersada llegue al detector, se haya alcanzado el equilibrio químico [32]. Los métodos de flujo que se han acoplado exitosamente a la detección electroquímica son:

#### 1.4.1 Análisis de inyección en flujo (FIA)

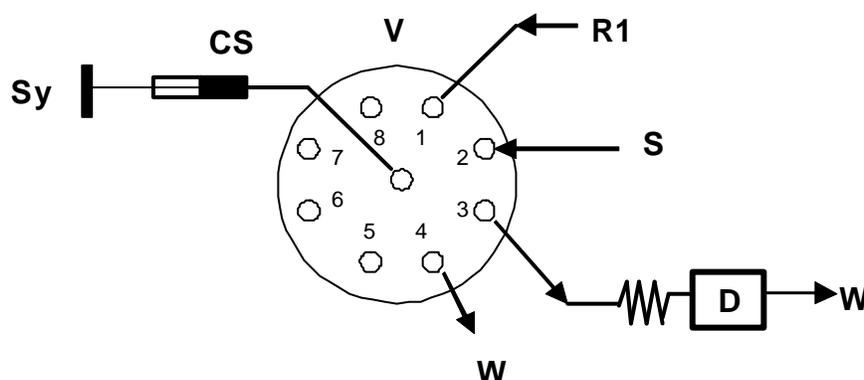
Los sistemas FIA tienen como característica particular el sistema de inyección, que consiste en el uso de una válvula de cuatro vías para insertar la muestra en la disolución transportadora. La válvula de inyección tiene dos posiciones (carga e inyección) [33]. El esquema básico de un sistema FIA se muestra en la Figura 7. El paso de la muestra por el detector generará una señal transitoria, en forma de pico y la altura de la misma (H) será proporcional a la cantidad del analito en la muestra. Introduciendo muestras de concentración del analito conocida se puede obtener una relación matemática entre la señal y la concentración (curva de calibración).



**Figura 7.** Esquema del montaje FIA utilizado. PP, bomba peristáltica; S, muestra, CS, disolución transportadora; V, válvula de inyección; R, reactor; D, detector; W, desecho.

### 1.4.2 Análisis de inyección secuencial (SIA)

El análisis inyección secuencial (SIA) al igual que los sistemas FIA tiene su particular modo de introducción de muestra. El uso de las válvulas multiposición permite la aspiración de la muestra y los reactivos a un reactor de carga que posteriormente mediante el cambio de dirección y de posición en la válvula son transportados hacia el detector [34]. El flujo en este tipo de sistemas es multidireccional y unicanal, lo que afecta principalmente el volumen de muestra necesario. Una de las grandes ventajas de SIA contra cualquier otra modalidad de análisis de flujo, es su fácil configuración, la simplicidad del manejo, junto con el bajo consumo de reactivos y muestras. De manera esquemática los sistemas SIA son representados según se presenta en la Figura 8.

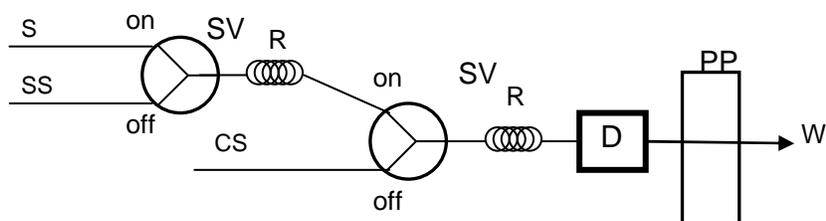


**Figura 8.** Esquema representativo de un sistema SIA. Sy, bureta, CS, disolución transportadora, V, válvula multiposición, R1, Reactivo, S, muestra, D, detector, W, desecho.

### 1.4.3 Sistemas multiconmutado (MC)

Un sistema multiconmutado puede entenderse como “una red analítica que involucra la actuación de dispositivos activos en una sola muestra” que se logra mediante el uso de múltiples transiciones bidireccionales que le proporcionan a estos sistemas su característica principal (muestreo binario). El sistema de inyección se basa en la introducción de pequeños segmentos de muestra,

reactivos y disolución transportadora (no mayores a 10  $\mu\text{L}$ ) mediante el uso de varios conmutadores (válvulas solenoide) [35]. La difusión entre las distintas disoluciones se ve favorecida en estas condiciones, permitiendo reducir el volumen de muestra y reactivos. Los sistemas multiconmutados se representan como se muestra en la Figura 9.



**Figura 9.** Esquema del montaje sistema multiconmutado. S, muestra; SS, disolución estándar; CS, disolución transportadora; SV, válvula solenoide de inyección; R, reactor; D, detector; PP, bomba peristáltica; W, desecho.

### 1.5 Detección electroquímica en flujo

Los detectores empleados hasta el momento en los sistemas de flujo incluyen casi todas las técnicas de medida existentes (ópticas, electroquímicas), sin embargo los detectores electroquímicos han sido ampliamente utilizados en sistemas dinámicos de flujo continuo debido a su selectividad, sensibilidad y amplio intervalo de respuesta lineal. La propia naturaleza de los procesos electroquímicos que generalmente tienen lugar en la superficie sensora los hace atractivos y adecuados para la detección miniaturizada. Los detectores electroquímicos son sensibles, específicos y en algunos casos no destructivos. Se clasifican en tres grandes grupos: potenciométricos, amperométricos y voltamperométricos.

La detección potenciométrica es una técnica electroquímica que permite extraer información cuantitativa sobre la composición de una disolución basándose en el establecimiento de una diferencia de potencial entre un electrodo indicador y uno de referencia. El soporte teórico de este método es la ecuación de Nernst que

relaciona cuantitativamente el potencial del electrodo con la actividad de los iones o indirectamente permite calcular el cambio de potencial del electrodo. El uso de electrodos selectivos de iones basados en membranas de sulfuro de plomo ha sido una de las opciones más explotada. Los electrodos de flujo presentan un intervalo de respuesta lineal de  $1.0 \times 10^{-4}$ - $1.0 \times 10^{-2}$  M con un límite de detección práctico de  $1.0 \times 10^{-4}$  M [36]

La determinación de Pb(II) en flujo mediante voltamperometría se ha descrito recientemente utilizando sistemas de inyección secuencial acoplados a detectores tipo wall-jet, utilizando electrodos de película de mercurio [37] y de película de bismuto [38]. Ambos trabajos utilizan tiempos de deposición superiores a 180 s alcanzando límites de detección menores a  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Los electrodos de trabajo más utilizados han sido: el electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE) y los electrodos de película de mercurio (MFE). Sin embargo, recientemente se ha reportado el uso de electrodos de película de bismuto como alternativa para sustituir el uso de mercurio metálico y de sus sales.

### **1.6 Electrodo de película de bismuto**

Las técnicas de voltamperometría desde su aparición han sido llevadas a cabo con ayuda de electrodos de mercurio (MFE, HMDE). Su uso se relaciona con la habilidad de preconcentrar analitos metálicos mediante la formación de amalgamas. No obstante el uso de esta técnica se ha visto minimizado debido a la toxicidad que presenta el mercurio así como sus sales. En la búsqueda de nuevas opciones se propuso a inicios de la presente década el uso de electrodos de película de bismuto (BFE) como una alternativa viable para remplazar los electrodos de mercurio [39].

Una ventaja de los electrodos de película de bismuto es que son medioambientalmente amigables, ya que la toxicidad del bismuto así como sus sales son consideradas despreciables. Las propiedades analíticas de estos electrodos son relativamente comparables con los electrodos de mercurio ya que

el bismuto tiene la propiedad de formar aleaciones con metales pesados que son análogas a las amalgamas formadas por el mercurio. Otras propiedades atractivas de este dispositivo son: una preparación simple, una sensibilidad alta y bien definida, excelente resolución y un potencial catódico elevado.

# **OBJETIVOS**

## **2.- OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo general**

Desarrollar estrategias analíticas para determinar Pb(II) en residuos de disparo de arma de fuego basadas en voltamperometría de redisolución anódica sobre electrodos de película de bismuto.

### **2.2 Objetivos particulares**

Diseñar y validar la determinación de Pb(II) sobre electrodos compuesto de geometría convencional grafito-epoxi.

Diseñar y validar la determinación de Pb(II) en un sistema multiconmutado de análisis utilizando una celda electroquímica miniaturizada de geometría tubular como detector.

# **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### 3.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1.- Materiales y reactivos

Todas las disoluciones fueron preparadas disolviendo el reactivo grado analítico en agua desionizada con una resistividad no menor que  $18.0 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ . Las disoluciones estándar de Pb(II) fueron preparadas semanalmente a partir de una disolución patrón de  $1.0 \text{ g L}^{-1}$ , mediante disolución en la disolución tampón de acetatos ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4.5$ ). Una disolución de Bi(III) de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  fue preparada por dilución a partir de una disolución estándar de Bi(III) (como nitrato) de concentración de  $1.0 \text{ g L}^{-1}$  en disolución buffer de acetatos ( $\text{pH} = 4.5$ ).

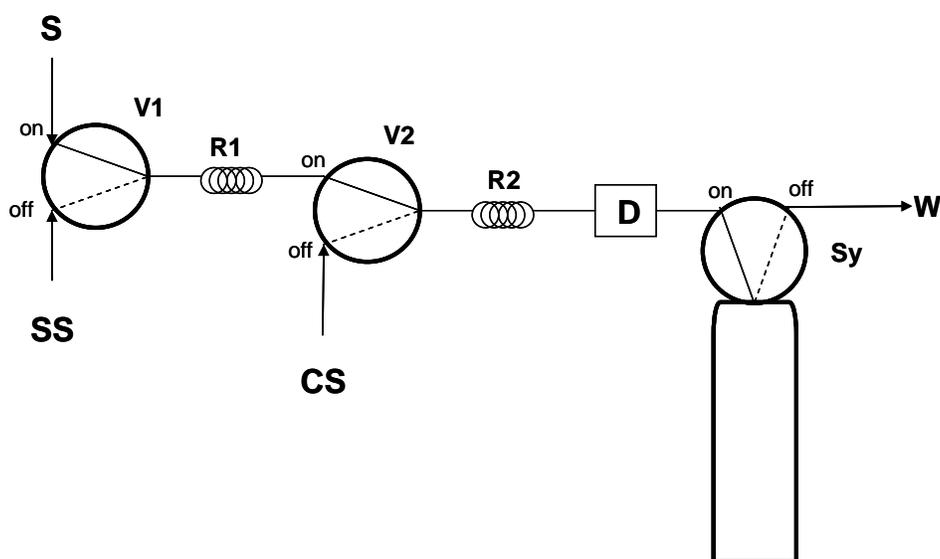
Se prepararon disoluciones patrón de  $1.0 \text{ g L}^{-1}$  de Triton X-100 (Aldrich), bromuro de hexadeciltrimetilamonio (Aldrich) y dodecil sulfato de sodio (Aldrich) disolviendo el reactivo en la disolución tampón de acetatos ( $\text{pH} = 4.5$ ). Los iones metálicos interferentes estudiados fueron Ba(II), Cu(II) y Sb(III), los cuales fueron añadidos a las distintas disoluciones estándar de iones Pb(II) y que se prepararon de manera directa a partir de disoluciones patrón de ( $1.0 \text{ g L}^{-1}$ ).

#### 3.2.- Equipos

Las determinaciones electroquímicas se realizaron en un potencióstato/galvanostato (AUTOLAB PGSTAT 30) controlado a través del software GPES versión 4.6.

Las condiciones electroquímicas óptimas en las que se analizaron las muestras en el sistema en discontinuo fueron las siguientes: SW-ASV, frecuencia ( $f$ ) 25 Hz, amplitud de pulso ( $E_{\text{sw}}$ ) de 50 mV, incremento de potencial ( $\Delta E_s$ ) de 50 mV, potencial ( $E_d$ ) y tiempo de deposición de -1.4 V y 240 s. Para incrementar la reproducibilidad de los resultados se añadió al programa un potencial y tiempo de acondicionamiento de 2.0 V por 5 s, respectivamente

El sistema de flujo multiconmutado diseñado se esquematiza en la Figura 10. Las disoluciones y las muestras fueron aspiradas a través de una bureta automatizada de velocidad variable (Sy) con una capacidad de 10 mL (microbu 2030. Crison). La dirección de las disoluciones fue controlada utilizando válvulas solenoides V1, V2 (N-Reserch. Cadwell. NJ.USE). Los dispositivos instrumentales fueron controlados usando el software Autoanalysis 5.0. Los componentes del sistema fueron conectados utilizando tubos de teflón de 0.8 mm de diámetro interior.



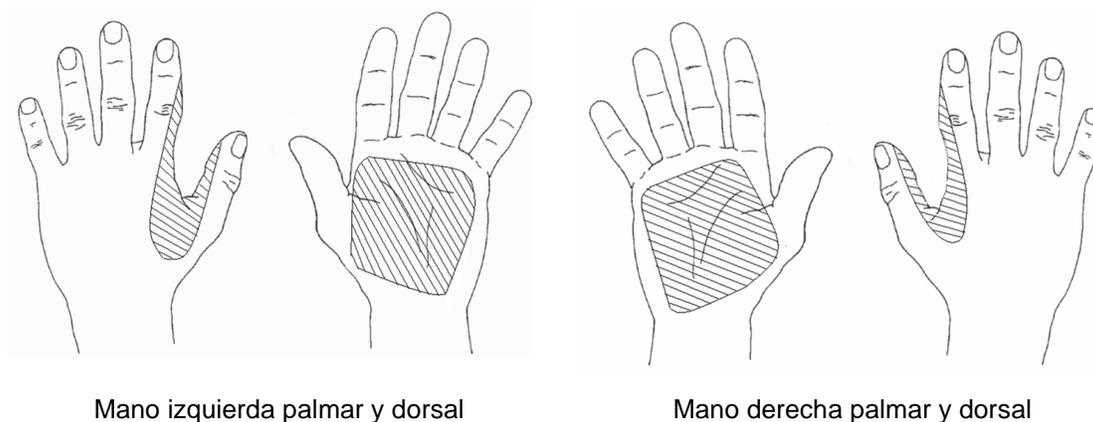
**Figura 10.** Sistema de flujo multiconmutado para la determinación de Pb(II) en GSR: S, muestra; SS, solución estándar; CS, solución transportadora; V1, V2, válvulas solenoides; R1, R2 reactores (30 y 60 cm); D, celda electroquímica miniaturizada de geometría tubular. W, desechos.

Las condiciones electroquímicas óptimas en las que se realizó el análisis en el sistema de flujo multiconmutado fueron: DP-ASV, amplitud de pulso, 50 mV; incremento de potencial, 5mV; intervalo de tiempo, 0.8 s y tiempo de modulación, 0.05 s. Tiempo de deposición de 60 s y potencial de deposición de -1.5 V. Adicionalmente se adicionó un potencial acondicionamiento (2.0 V por 5 s) con la finalidad de mejorar la repetitividad.

### 3.3.- Obtención de muestras

En un primer muestreo se realizó un disparo con un arma de calibre 22, transcurridos 10 minutos se realizó la toma de la muestra. Para ello se sumerge un hisopo de algodón en una disolución extractante y posteriormente se frota en la superficie palmar y dorsal de cada una de las manos (Figura 11). Los hisopos que contienen los residuos, son almacenados individualmente en bolsas de acetato de celulosa y son almacenadas a 4°C hasta su análisis.

Dos disoluciones extractantes fueron evaluadas, HNO<sub>3</sub> al 10 % (v/v) [40] y disolución tampón de acetatos (pH 4.5, 0.10 mol L<sup>-1</sup>). La primera que se recomienda para éste tipo de análisis, mientras que la segunda se estudia su uso con la finalidad de disminuir las interferencias durante el análisis.



**Figura 11.** Regiones muestreadas de la mano

Las muestras obtenidas se trataron utilizando la siguiente metodología: La parte superior que contiene el algodón del hisopo se coloca en un tubo de polipropileno y se añaden 2.0 mL de HNO<sub>3</sub> (10%) agitándose durante 10 minutos en un baño de ultrasonido a 50 °C. Se toma 1.0 mL del extracto y se añaden 5.0 mL de tampón de acetatos (1.0 mol L<sup>-1</sup>, pH 4.5) y se afora a 25 mL con agua desionizada. La muestra se coloca en la celda electroquímica y se añade Bi(III) hasta alcanzar una

concentración de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . Las muestras se analizan mediante el método de adición patrón (muestra mas dos adiciones de  $50.0 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

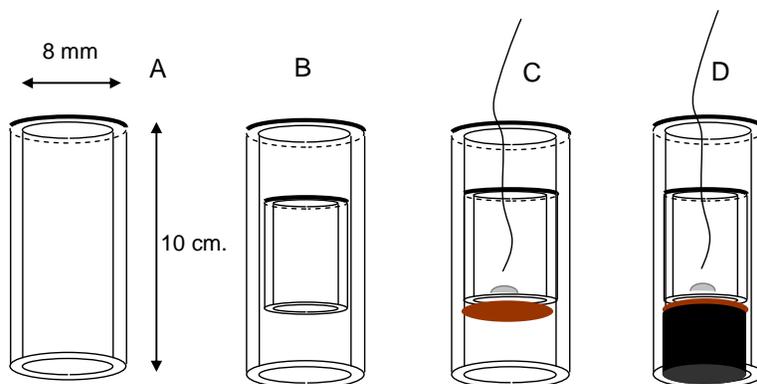
En un segundo muestreo se realizó un disparo utilizando un arma calibre 22 y posteriormente se frota las zonas palmar y dorsal de ambas manos con un hisopo previamente sumergido en una solución buffer de acetatos ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  pH =4.5). Las muestras son transportadas y almacenadas en las mismas condiciones descritas anteriormente.

Las muestras del segundo muestreo se trataron de acuerdo a la siguiente metodología. La parte superior del hisopo es cortada y colocada en un tubo de polipropileno donde se añade 1.5 mL, de una disolución de acetatos. El plomo contenido en la muestra se recupera agitando la mezcla en un baño de ultrasonido durante 5 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se toman  $500 \mu\text{L}$  del extracto y se afora a 2.0 mL con una disolución de acetatos ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

### **3.4.- Construcción de electrodos de trabajo**

#### **3.4.1.- Electrodo convencionales**

Los electrodos de trabajo fueron construidos a partir de un tubo de metacrilato de 10-12 cm de longitud y 8 mm de diámetro interno (Figura. 12 A). En la parte interna del pequeño tubo de metacrilato (Figura 12 B), dejando en uno de los extremos una separación de aproximadamente 0.5 cm, se introduce un cable coaxial que en uno de extremos tiene soldada una placa de cobre (Figura. 12 C) y se rellena la cavidad formada con una mezcla de grafito-resina epóxica (Araldite) (1:1). El dispositivo se coloca en una estufa a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas. La superficie del electrodo se pule de manera continua con una lija 1200 hasta alcanzar un terminado brillante en la superficie (Figura 12 D).



**Figura 12.** Esquema de construcción de electrodos de geometría convencional.

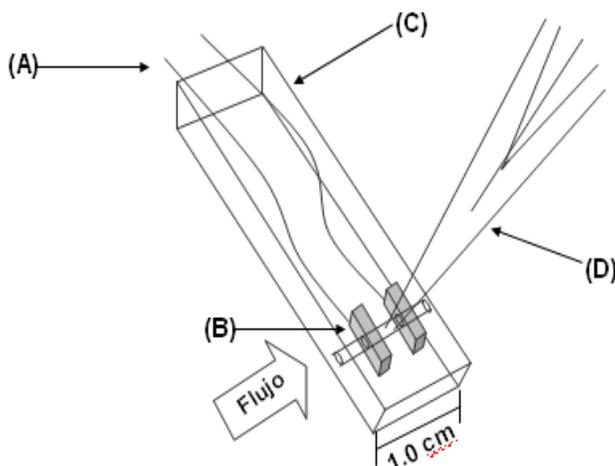
### 3.4.2.- Celda electroquímica tubular

Los electrodos de trabajo y auxiliar se prepararon disolviendo 0.25 g de parafina en 10.0 mL de n-hexano a (40°C), la mezcla se adiciona a 4.75 g de polvo de grafito. Después de una evaporación completa del solvente orgánico, 0.20 g de polvo seco de grafito se presiona a 19,000 kg cm<sup>2</sup> para formar pastillas de 10.0 mm de diámetro y 1.2 mm de espesor. Los contactos eléctricos fueron hechos a través de un cable coaxial unido por una pequeña soldadura rectangular de plata 1.0 x 3.0 mm. Un fragmento cuadrado de la pastilla se coloca usando un conductor basado en plata-resina epóxica (Figura 13 A). Dos fragmentos de la pastilla (Figura 13 B) se introducen en una celda de metacrilato (1.0 x 1.0 x 3.0 cm) llenando posteriormente con resina epóxica no conductora (Figura 13 C). La distancia entre los electrodos fue de alrededor de 3 mm. La celda electroquímica final se coloca a 25°C durante una semana. Después de su endurecimiento, se realiza un canal de 0.8 mm de diámetro de manera perpendicular a los electrodos.

El electrodo de referencia (Figura 13 D) se preparó colocando un hilo de plata en la punta de polipropileno de una micropipeta. Aproximadamente 4 cm de alambre de plata se soldó a un alambre eléctrico. Los electrodos de Ag/AgCl para el electrodo de referencia fueron preparados mediante anodización del alambre de plata dentro de una disolución 3.0 mol L<sup>-1</sup> de KCl por 2.0 min a 0.10 V. El puente salino se preparó mezclando 0.5 g de agar granular y 2.5 g de NaCl disolviéndose

en 10 mL de agua. La disolución fue llevada a ebullición donde una segunda punta de micropipeta se sumerge mientras se aplica una presión negativa, posteriormente la punta se sumerge en agua a temperatura ambiente para que solidifique el gel del agar. El electrodo de referencia fue completado llenando la segunda punta con una disolución de KCl 3 mol L<sup>-1</sup> e insertando la punta que contiene el alambre de Ag/AgCl.

Una vez por día la superficie de la celda tubular se humedece con agua destilada y se pule usando un hilo de algodón impregnado con alúmina.



**Figura 13.** Esquema de la celda electroquímica de flujo de geometría tubular

### 3.5.- Análisis de las muestras

#### 3.5.1.- Electrodo convencionales

El análisis para el primer muestreo se realizó en una celda convencional de tres electrodos, utilizándose como electrodos de trabajo y auxiliar, electrodos compuesto de grafito-resina epóxica; siendo el electrodo de referencia un electrodo comercial de doble camisa de Ag/AgCl, KCl(sat). Las condiciones electroquímicas utilizadas se describieron en el apartado 3.2.

### 3.5.2.- Sistema multiconmutado

El ciclo analítico optimizado comienza con la aspiración de la disolución transportadora (disolución tampón de acetatos, pH 4.5, 0.1 M y Bi(III) 10 mg L<sup>-1</sup>) a un flujo de 0.5 mL min<sup>-1</sup> durante 60.0 segundos. La muestra se introduce mediante el uso de un sistema binario de muestreo, el cual consiste en la intercalación de pequeños segmentos múltiples de la muestra (V1 en posición On y V2 en posición On) con pequeños segmentos múltiples de disolución transportadora (V2 en posición Off).

El volumen aspirado de muestra y disolución transportadora es de 500 µL. El uso del sistema binario de muestreo crea múltiples reacciones en la interfase contribuyendo a una homogenización rápida en la zona de reacción, que incrementa la precisión y la velocidad de muestreo de la metodología propuesta. La estrategia empleada para la inserción de adiciones estándar se basa igualmente en un sistema binario, el cual consiste en la inserción alternada de muestra (V1 en posición On y V2 en posición On), disolución estándar (V2 en posición On y V1 en posición Off).

La mezcla de la disolución es llevada al detector donde el Bi(III) y Pb(II) son co-depositados a -1.5V (60.0 s) sobre la superficie del electrodo tubular de pasta de carbono. Una vez concluido el proceso de electrodeposición, 2.0 mL de la disolución transportadora (V2 en posición Off) se aspiran a través de la celda electroquímica a un flujo de 30.0 mL min<sup>-1</sup>. Un barrido anódico desde -1.0 a 0.0 V se aplica en flujo detenido en las condiciones electroquímicas antes descritas. La superficie del electrodo se regenera aplicando un potencial y un tiempo de acondicionamiento (2.0 V, 5 s) mientras la disolución transportadora fluye a través de la celda. Este procedimiento previene la pasivación del electrodo y mejora la sensibilidad de la detección.

### **3.5.3.- Espectroscopía de Absorción Atómica**

Se toman 0.5 mL del extracto de la muestra y se aforan a 10.0 mL con agua desionizada. Las mezclas fueron analizadas a 217.0 nm, mediante espectrofotometría de absorción atómica en llama (FAAS), utilizando un equipo SpectrAA 880, Marca Varian. La concentración de las muestras se determinó mediante interpolación en la línea de calibrado preparada en el intervalo de concentraciones de 0.1 a 10.0 mg L<sup>-1</sup>.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Optimización del sistema convencional

Durante el proceso de optimización del sistema convencional se utilizaron las condiciones químicas de trabajo reportadas por Hurgöz y colaboradores [41]. Como electrolito soporte una disolución tampón de acetatos (0.1 M, pH 4.5) y 100.0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Bi(III). Las variables electroquímicas como potencial de deposición, incremento de potencial y frecuencia fueron optimizadas siguiendo una estrategia univariable, lo que significa modificar una variable permaneciendo constantes las demás. El valor óptimo seleccionado es aquel que proporciona una señal anódica máxima (altura de pico,  $\mu\text{A}$ ). Todos los experimentos se optimizaron utilizando una muestra de Pb(II) de 25.0  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

#### 4.1.1 Potencial de deposición

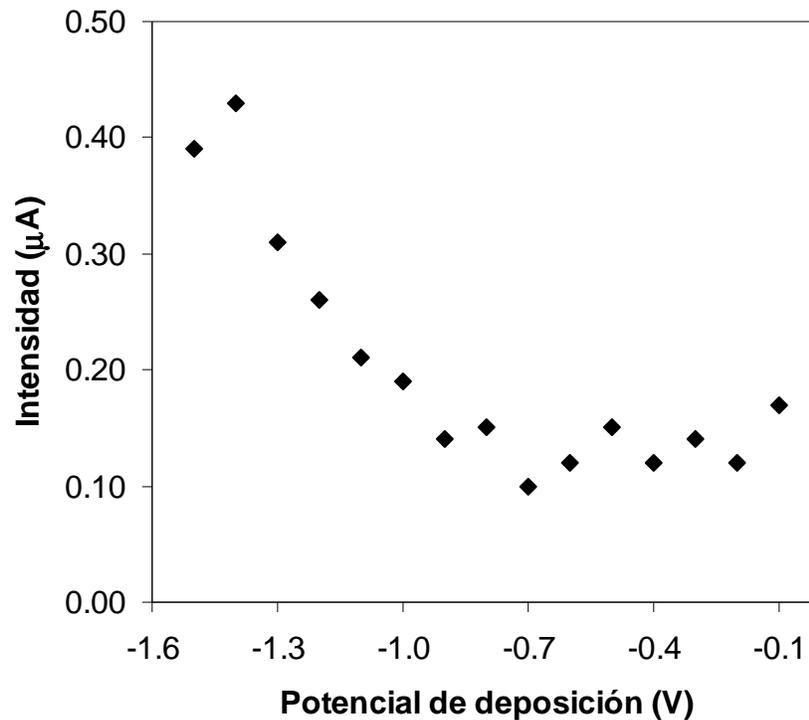
Inicialmente se evaluó el potencial de deposición utilizando las condiciones óptimas de trabajo reportadas utilizando electrodos grafito-epoxy: tiempo de deposición 120 s, frecuencia 50 Hz, amplitud de pulso 50 mV, altura de paso 20 mV.

Los valores de la altura de la señal anódica obtenidas en el intervalo de potenciales de deposición de -0.1 a -1.5 V se presenta en la Tabla 2. A partir de la representación de los datos (Figura 14) se puede deducir que la altura de la señal aumenta cuando el potencial de deposición aumenta, teniendo una altura máxima cuando el potencial aplicado es de -1.4 V (vs Ag/AgCl).

La señal de Pb(II) se observa en el potencial de -0.5 V, por lo resulta lógico que el potencial de deposición óptimo se encuentre a valores de potencial mas negativos.

**Tabla 2.** Efecto del potencial de deposición sobre la altura de la señal anódica

Potencial de deposición (V)	Intensidad ( $\mu\text{A}$ )
-0.1	0.170
-0.2	0.120
-0.3	0.140
-0.4	0.120
-0.5	0.150
-0.6	0.120
-0.7	0.100
-0.8	0.150
-0.9	0.140
-1.0	0.190
-1.1	0.210
-1.2	0.260
-1.3	0.310
-1.4	0.430
-1.5	0.390

**Figura 14.** Efecto de la intensidad de señal ( $\mu\text{A}$ ) en función del potencial de deposición (V)

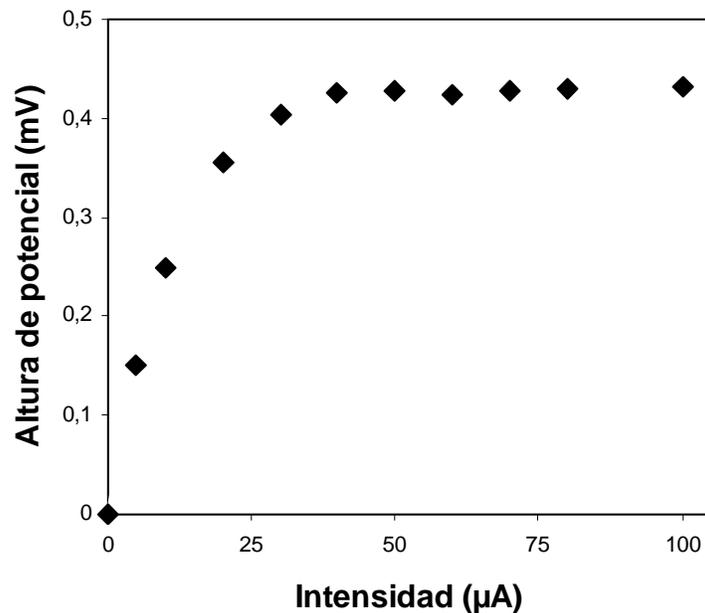
#### 4.1.2.- Incremento de potencial

El incremento de potencial se define como el intervalo en el cual se realiza la primera medida de la señal. La velocidad de barrido es directamente proporcional al producto del potencial de paso y la frecuencia, por lo que es de esperar que a mayor potencial de paso se observe un aumento en la señal analítica.

Para seleccionar el valor de la altura de paso óptimo se realizaron experimentos en el intervalo de trabajo de 5-100 mV. Las condiciones de trabajo fueron: tiempo de deposición 120 s, potencial de deposición -1.4 V, frecuencia 50 Hz. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3 y se muestran en la Figura 15. Como se puede observar la altura de la señal anódica permanece prácticamente constante a partir de 40 mV, eligiéndose el valor de 50 mV como el valor óptimo.

**Tabla 3.** Efecto de la altura de potencial (mV) en la señal anódica de Pb(II)

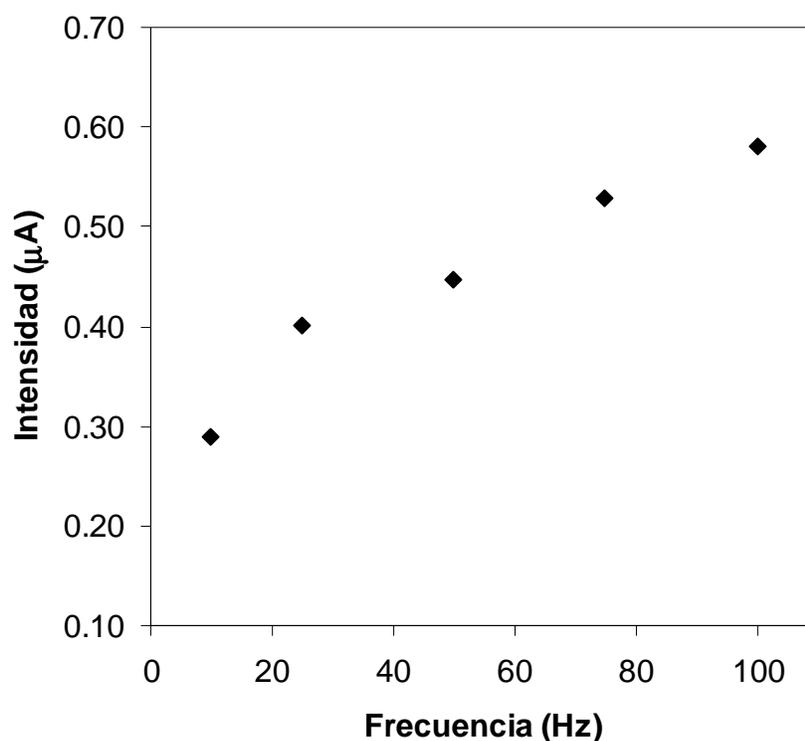
Altura de potencial (mV)	Intensidad ( $\mu\text{A}$ )
5	0.150
10	0.250
20	0.356
30	0.403
40	0.426
50	0.428
60	0.423
70	0.428
80	0.430
100	0.431



**Figura 15.** Efecto de la amplitud de potencial sobre la intensidad ( $\mu\text{A}$ )

#### 4.1.3.- Frecuencia

Como se mencionó anteriormente la velocidad de barrido está directamente relacionada con la altura de paso y la frecuencia. Para seleccionar el valor de la frecuencia de trabajo óptima se realizaron experimentos en el intervalo de trabajo de 10-100 Hz. Las condiciones de trabajo fueron: tiempo de deposición 120 s, potencial de deposición -1.4 V, amplitud de potencial 50 mV. Cabe esperar un aumento en la señal analítica a valores de mayor frecuencia, sin embargo, también se relaciona con un aumento del ruido de fondo. La Figura 16 muestra los valores obtenidos de los experimentos, seleccionándose el valor de 25 Hz como el más adecuado para los experimentos, debido a que la definición de la señal anódica es adecuada, evitando el proceso de filtrado de la señal.



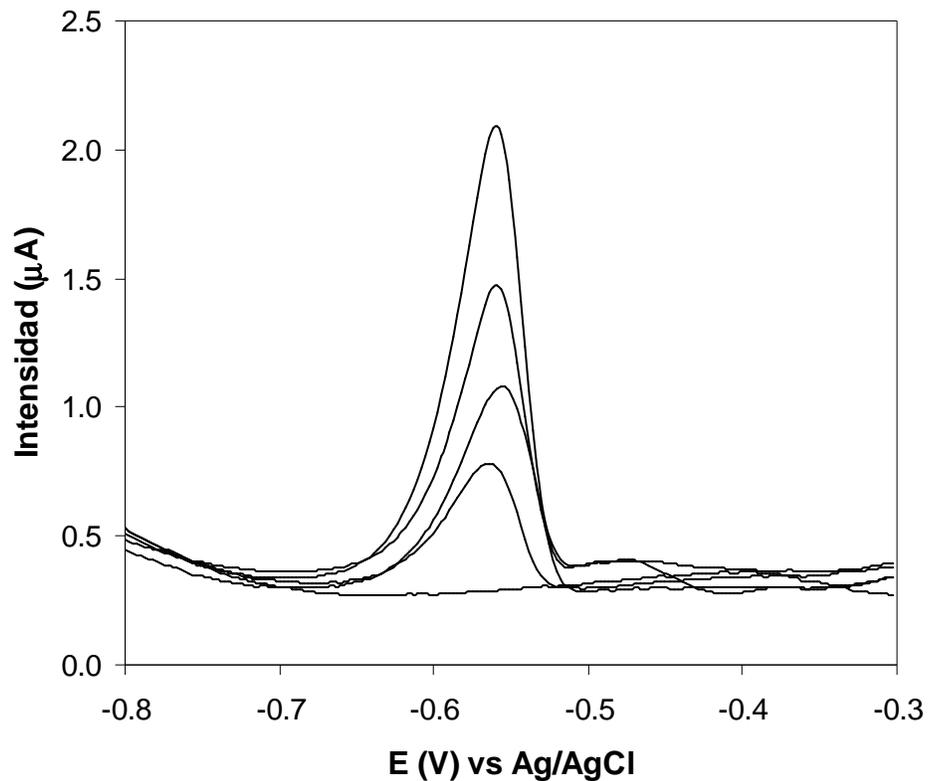
**Figura 16.** Variación de la frecuencia en función de la intensidad ( $\mu\text{A}$ )

#### 4.1.4.-Propiedades analíticas

Bajo las condiciones experimentales descritas anteriormente. Se realizaron las líneas de calibrado utilizando disoluciones estándar en el intervalo de concentraciones entre  $10.0$  y  $50.0 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $t_{\text{deposición}} = 120 \text{ s}$ ). La altura de pico anódico obtenido (nA) fue medido por triplicado, construyéndose las líneas de calibrado a partir de las alturas medias. Las líneas de calibrado muestran una dependencia lineal entre la intensidad de pico anódico media y la concentración de Pb(II) presente en la disolución estándar como se muestran en la Figura 17. Los parámetros de regresión de las líneas de calibrado se muestran en la Tabla 4. El límite de detección se calculó de acuerdo a los criterios de la IUPAC como  $3.29 s_e/b_1$ , donde  $s_e$  es la raíz cuadrada de la varianza residual de la línea de calibrado y  $b_1$  es la pendiente

**Tabla 4.** Parámetros de regresión de las líneas de calibrado.  $i$  ( $\mu\text{A}$ ) vs concentración de  $\text{Pb(II)}$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Parámetro	t deposición
	120 s
Raíz cuadrada de la varianza residual, $s_e$	7.841
Número de estándares, $n$	6
Coefficiente de correlación, $r^2$	0.9914
Ordenada en el origen, $b_0 \pm t_s(b_0)$	$7.976 \pm 0.156$
Pendiente, $b_1 \pm t_s(b_1)$	$4.529 \pm 0.520$
Reproducibilidad (%DER, $n=5$ , $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3.57
Repetitividad (%DER, $n=5$ , $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	2.61
Intervalo lineal ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	10-50
Límite de detección ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5



**Figura 17.** Voltamperogramas obtenidos por SW-ASV sobre electrodo de película de bismuto en las condiciones mencionadas en el apartado 3.2

Se evaluó la interferencia producida por sustancias activas sobre la señal analítica de Pb(II). Los estudios se realizaron utilizando una concentración de interferente 10 veces mayor ( $250 \mu\text{g L}^{-1}$ ) que la de Pb(II) ( $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Se investigo el efecto de la materia orgánica (EDTA) y de surfactantes aniónicos, catiónicos y neutros (ingredientes en detergentes) cuyos residuos pueden estar presentes en las manos de cada sospechoso. Los surfactantes pueden absorberse sobre la superficie del electrodo impidiendo la co-deposición por subsiguiente redisolución.

En la Tabla 5 se presentan los valores de % del cociente obtenido entre las señales anódicas con interferente ( $I_{\text{pint}}$ ) y sin interferente ( $I_{\text{p0}}$ ). De manera general se puede decir que valores superiores al 95% representan una interferencia nula. Se puede establecer que todos los compuestos evaluados interfieren en la metodología propuesta. Siendo mayor la interferencia para el caso del EDTA, donde la señal desaparece y la menor para el SDS

**Tabla 5.** Efecto de interferentes orgánicos sobre la señal analítica. [ $\text{Interferente}] = 10[\text{Pb(II)}]$

Interferente	% $I_{\text{pint}}/I_{\text{p0}}$
SDS	65.4
CTAB	9.0
Triton X100	44.4
EDTA	0.0

#### 4.1.5.- Aplicación analítica

La metodología propuesta se aplico para la determinación de Pb(II) en 60 muestras de residuo de disparo de arma de fuego de las cuales 20 muestras son blancos, 20 muestras fueron obtenidas con  $\text{HNO}_3$  10% y disolución tampón de acetatos, proveniente de 15 voluntarios (4 zonas muestreadas de cada voluntario), usando un arma calibre 0.22. La Tabla 6 muestra el resumen de los resultados obtenidos en cada zona de la mano utilizando diferentes disoluciones

extractantes. Para validar los resultados, la concentración de plomo en residuos de disparo de arma de fuego fueron también determinadas por FAAS.

Los resultados obtenidos para cada una de las muestras mediante ambas metodologías (absorción atómica en llama y SW-ASV) fueron comparados utilizando una prueba t de muestras emparejadas. Los valores estadísticos  $t_{\text{calculado}}$  fueron comparados con el  $t_{\text{crítico}} = 2.09$  con 19 grados de libertad (95% de nivel de confianza), no encontrándose diferencias significativas entre los resultados obtenidos por ambas técnicas. Otro punto a resaltar es que el contenido extraído de Pb(II) es mayor cuando se utiliza la disolución tampón de acetatos para el muestreo de los residuos de disparo de arma de fuego.

**Tabla 6.** Contenidos de Pb(II) ( $\mu\text{g muestra}^{-1}$ ) utilizando distintas disoluciones extractantes durante el muestreo,  $L:D = 0.2 \mu\text{g}\cdot\text{muestra}^{-1}$

	Concentración de Pb(II) ( $\mu\text{g muestra}^{-1}$ )					
	Blanco		HNO <sub>3</sub>		Acetatos	
	ASV	AAS	ASV	AAS	ASV	AAS
Media (n=20)	0.7	0.8	7.7	7.0	12.4	10.7
Máximo	2.1	2.0	13.5	13.3	32.5	32.4
Mínimo	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.3	0.8	1.1
$t_{\text{calculada}}$	0.43		1.21		0.45	

La Tabla 7, muestra los resultados de las medias de los contenidos de Pb(II) ( $\text{mg muestra}^{-1}$ ) por zonas de la mano. Los resultados demuestran que la deposición de los residuos ocurre mayormente en la zona palmar de la mano.

**Tabla 7.** Contenido de Pb(II) ( $\mu\text{g muestra}^{-1}$ ) en zonas dorsal y palmar determinado mediante el ASV y AAS.

	Concentración de Pb(II) ( $\mu\text{g muestra}^{-1}$ )					
	Blanco		HNO <sub>3</sub>		Acetatos	
	ASV	AAS	ASV	AAS	ASV	AAS
Dorso	0.3	0.4	4.7	4.7	5.7	5.7
Palma	1.2	1.2	10.1	10.1	17.2	17.1

## 4.2.- Optimización del sistema de flujo multiconmutado

Las concentración de Pb(II) en los residuos de disparo de arma de fuego han sido reportadas en el intervalo de 3.0 a 16.0  $\mu\text{g muestra}^{-1}$ , por lo que durante los experimentos de optimización se utilizó una solución de Pb(II) de 5.0  $\text{mg L}^{-1}$ , un potencial de deposición óptimo de -1.5 V (vs Ag/AgCl) junto con las condiciones electroquímicas descritas para DP-ASV en el apartado 3.2.

En análisis de redisolución sobre BFE, cuatro etapas principales deben ser estudiadas: a) formación de la película de bismuto, b) preconcentración del analito, c) redisolución y d) regeneración del electrodo. Para la optimización de la primera etapa se evaluó el efecto de la composición del electrolito soporte en la señal anódica de Pb(II). Se utilizaron como disolución transportadora (electrolito soporte) ácido clorhídrico (1.0  $\text{mol L}^{-1}$ ) y una disolución buffer de acetatos (1.0  $\text{mol L}^{-1}$ , pH = 4.5), La señal analítica tenía un valor superior cuando se utilizó HCl, sin embargo la repetitividad de la misma, expresada como %DER, fue bajo (13.6% para HCl vs 2.7% para tampón de acetatos, n=3).

### 4.2.1.- Composición electrolito soporte

De acuerdo a los resultados, valores de pH bajos en la disolución transportadora/electrolito producen un aumento de la corriente en la señal y de la generación de hidrógeno molecular sobre el electrodo, afectando la corriente de fondo. Por lo tanto se seleccionó un valor de pH de 4.5 (disolución buffer de acetatos) como la más adecuada para realizar el análisis.

El efecto de la concentración de la disolución tampón de acetatos fue evaluada a tres concentraciones (0.1, 0.5 y 1.0  $\text{mol L}^{-1}$ ). La intensidad de pico obtenida es similar en los tres casos (Tabla 8). En las técnicas electroquímicas el amortiguamiento del valor del pH y de la fuerza iónica se realiza añadiendo un electrolito soporte a la muestra. En sistemas de flujo la homogenización entre la

muestra y la disolución transportadora es una de las etapas que se optimiza con más cuidado.

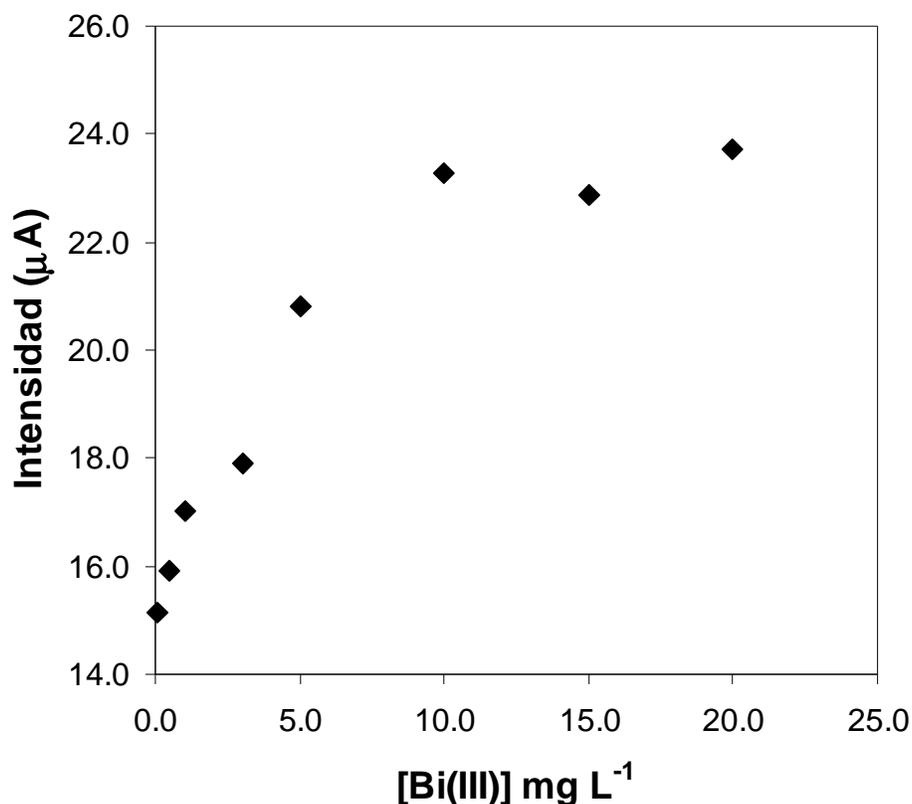
La homogenización en análisis de inyección en flujo (FIA) se realiza utilizando puntos de confluencia que preceden al detector, dando lugar a una dilución importante de la muestra. En análisis de inyección secuencial (SIA) se aplican otras estrategias para mejorar los procesos de difusión tales como el uso de disoluciones transportadoras concentradas ( $> 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ ) y de segmentos alternados de muestra y electrolito soporte. Los sistemas multiconmutados por su parte, permiten la implementación en línea del sistema binario de muestreo, el cual se basa en la aspiración de volúmenes pequeños de muestra y disolución acarreadora, produciendo una rápida difusión entre las disoluciones, esta característica permite utilizar concentraciones menores de electrolito soporte. La concentración de la disolución transportadora seleccionada fue de  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , la cual permite una rápida y adecuada homogenización de la muestra.

**Tabla 8.** Efecto de la concentración de la disolución tampón de acetatos a concentraciones de (0.1, 0.5 y  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Concentración disolución tampón acetatos ( $\text{mol L}^{-1}$ , pH )	Altura del pico ( $\mu\text{A}$ )
0.1	16.9 (2.1)
0.5	16.7 (1.6)
1.0	17.6 (3.1)

La película de bismuto se forma en línea *in situ* sobre la superficie del electrodo tubular. La intensidad de la señal anódica se ve afectada por el espesor de la película, la cual depende de la concentración de Bi(III) en la disolución transportadora. La influencia de la concentración de Bi(II) en la señal analítica fue evaluada en un intervalo de concentración entre  $0.1$  a  $20.0 \text{ mg L}^{-1}$ . La corriente de la señal de redisolución incrementa con la concentración de Bi(III) hasta alcanzar un máximo a partir de una concentración de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  donde la señal se mantiene

constante (Figura 18). Una concentración de Bi(III) a  $10.0 \text{ mg L}^{-1}$  fue seleccionada para nuestro sistema.



**Figura 18.** Efecto de la concentración de Bi(III) en la disolución transportadora sobre la señal anódica de una disolución de Pb(II) de  $5.0 \text{ mg L}^{-1}$ . Condiciones: Caudal,  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$ ; potencial de deposición,  $-1.5 \text{ V}$ ; tiempo de deposición  $60 \text{ s}$ .

#### 4.2.2.- Caudal de trabajo

El caudal de trabajo juega un papel crítico en los sistemas de flujo, por lo que los fenómenos de transporte durante la deposición catódica de Bi(III) y Pb(II) sobre el electrodo de pasta de carbono afectarán la sensibilidad de la metodología analítica. La influencia del caudal se evaluó en el intervalo de  $0.5\text{-}2.5 \text{ mL min}^{-1}$ , debido a que el volumen de muestra del extracto es de apenas  $2 \text{ mL}$ , se utilizó un volumen de muestra constante de  $0.25 \text{ mL}$ , por lo que caudales de trabajo bajos implican el uso de tiempos de deposición mayores. Los resultados (Tabla 9)

indican que a medida que el caudal de trabajo decrece la señal analítica aumenta. Este incremento está relacionado con el tiempo de contacto entre el electrodo y el ión metálico contenido en la muestra, el cual es mayor a velocidades de flujo menores. En el caso de pequeños volúmenes de muestra, como en los extractos en los residuos de disparo de arma de fuego, el uso de sistemas de flujo multiconmutados es una alternativa viable para minimizar el consumo de muestra. Debido a que el uso de caudales de trabajo bajos proporciona señales analíticas mayores, utilizando un menor volumen de muestra, se eligió un caudal de  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$  como el óptimo para nuestro sistema. El tiempo de deposición requerido para analizar una muestra de  $0.25 \text{ mL}$ , en estas condiciones es de  $60 \text{ s}$ , este tiempo fue seleccionado como tiempo de deposición para los experimentos posteriores

**Tabla 9.** Evaluación de la influencia del caudal en el intervalo de  $0.5\text{-}2.5 \text{ mL min}^{-1}$ .

Caudal ( $\text{ml min}^{-1}$ )	Tiempo de deposición (s)*	Altura del pico ( $\mu\text{A}$ )
0.5	60.0	23.8
1.0	30.0	15.6
1.5	20.0	13.5
2.0	15.0	7.4
2.5	12.0	4.5

\*Volumen de muestra constante de  $250 \mu\text{L}$

Las condiciones óptimas establecidas por el procedimiento se encuentran resumidas en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Resumen de las condiciones óptimas del sistema.

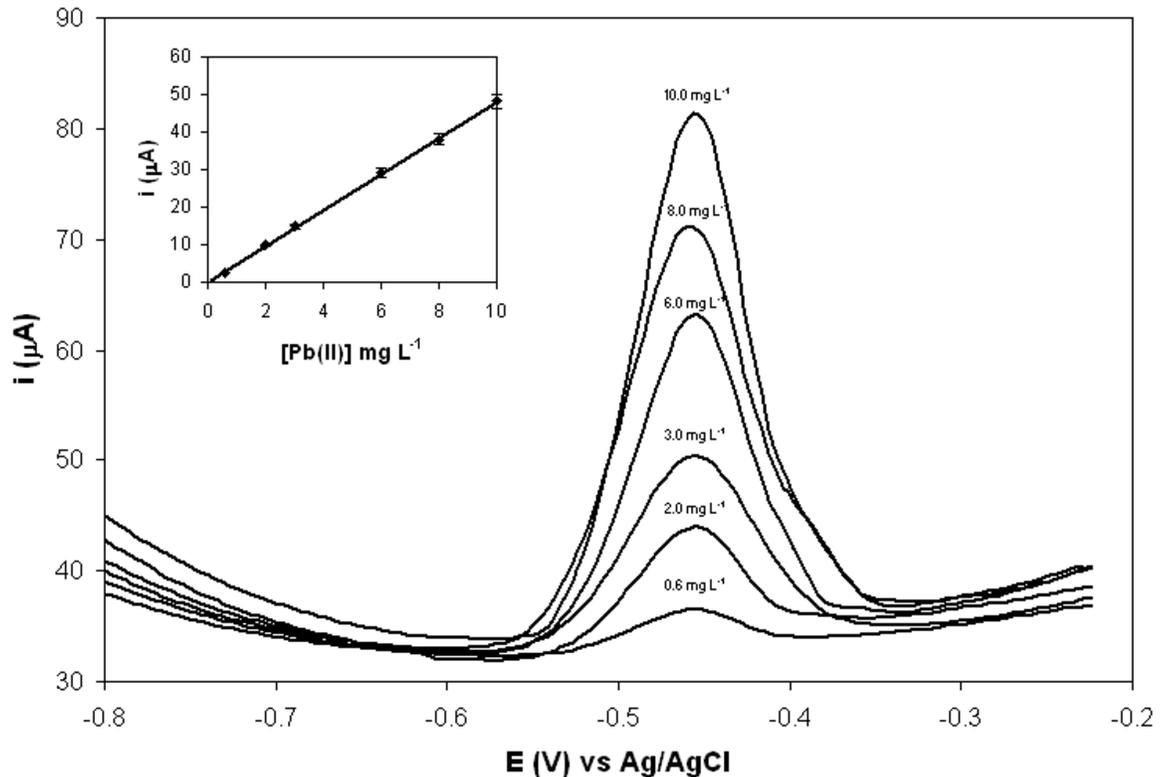
Variable	Valor optimizado
Electrolito soporte	$0.1 \text{ mol L}^{-1}$ disolución tampón de acetatos (pH 4.5)
Concentración de Bi(III) en electrolito soporte	$10.0 \text{ mg L}^{-1}$
Caudal	$0.5 \text{ mL min}^{-1}$
Potencial de deposición	$-1.5 \text{ V}$
Tiempo de deposición	$60 \text{ s}$

#### 4.2.3.- Propiedades analíticas

Bajo las condiciones experimentales descritas anteriormente, se realizaron las líneas de calibrado utilizando disoluciones estándar en el intervalo de concentraciones entre 0.3-10.0 mg L<sup>-1</sup> ( $t_{\text{deposición}} = 60$  s). La altura de pico anódico obtenido ( $\mu\text{A}$ ) fue medido por triplicado, construyéndose las líneas de calibrado a partir de las alturas medias. La línea de calibrado muestra una dependencia lineal entre la intensidad de pico anódico media y la concentración de Pb(II) presente en la disolución estándar (Figura 19). Los parámetros de regresión de la línea de calibrado se muestran en la Tabla 11. El límite de detección se calculó de acuerdo a los criterios de la IUPAC como  $3.29 s_e/b_1$ , donde  $s_e$  es la raíz cuadrada de la varianza residual de la línea de calibrado y  $b_1$  es la pendiente.

**Tabla 11.** Parámetros de regresión de las líneas de calibrado.  $i$  ( $\mu\text{A}$ ) vs concentración de Pb(II) ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Parámetro	Valor
Raíz cuadrada de la varianza residual, $s_e$	0.32
Ordenada en el origen, $b_0 \pm t_s(b_0)$	$2.50 \pm 0.27$
Pendiente, $b_1 \pm t_s(b_1)$ , $b_1 \pm t s(b_1)$ ( $\mu\text{A L mg}^{-1}$ )	$4.84 \pm 0.17$
Intervalo lineal (mg L <sup>-1</sup> )	0.3-10.0
Límite de detección (mg L <sup>-1</sup> )	0.2
Velocidad de análisis (muestras h <sup>-1</sup> )	15



**Figura 19.** Voltamperogramas y línea de calibrado de Pb(II) utilizando disoluciones estándar de 0.6 a 10.0  $\text{mg L}^{-1}$  obtenidos en condiciones óptimas

La precisión intermedia del procedimiento, expresado como %DER de seis determinaciones realizadas en días diferentes utilizando una solución de Pb(II) de 5.0  $\text{mg L}^{-1}$ , fue de 2.6%. La repetitividad de la señal analítica (%DER) fue menor del 5% para todas las disoluciones estándar.

Para evaluar el efecto de componentes comunes en muestras de disparo de arma de fuego, Cu(II), Sb(III) y Ba(II), se analizaron disoluciones que contenían 5.0  $\text{mg L}^{-1}$  de Pb(II) y el ión interferente en relación máxima 10:1 ([Interferente]:[Pb(II)]). La adición de estos elementos fue considerada como interferente cuando la variación de la señal analítica es  $\pm 5\%$  comparada con la señal obtenida sin interferente. Los resultados obtenidos en ésta relación no muestran interferencia en la determinación de Pb(II). El ión que interfiere en la determinación de Pb(II) es el Cu(II) cuando se tiene una relación 10:1, el cual produce una disminución de la

señal de 7.0%. Para el caso de Sb(III) y Ba(II) se observa un decaimiento de la señal de 2.0 y 1.5 % respectivamente. Sin embargo, es poco probable encontrar estas concentraciones de los iones interferentes en muestras reales.

La interferencia en la señal analítica de Pb(II) producida por la adsorción de sustancias activas en la superficie fue investigada utilizando surfactantes, ingredientes en detergentes y por consiguiente se esperan encontrar residuos de estos componentes en las manos de cada sospechoso. Los surfactantes pueden adsorberse sobre la superficie del electrodo impidiendo la co-deposición y redisolución de bismuto y plomo. Triton X-100, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y dodecil sulfato de sodio (SDS) fueron usados para investigar el efecto de surfactantes neutro, catiónico y aniónico, respectivamente. Los estudios se realizaron en el intervalo de concentraciones de 0.0 a 10.0 mg L<sup>-1</sup>. El análisis de disoluciones estándar que contienen la especie interferente y 5.0 mg L<sup>-1</sup> de Pb(II) no muestran diferencias significativas en la señal analítica. El uso de cambio de medio de redisolución minimiza el efecto interferente en la determinación de Pb(II).

Los resultados de los estudios de interferencia, expresados como % $I_{pint}/I_{p0}$ , se muestran en la Tabla 12.  $I_{pint}$  e  $I_{p0}$  son las intensidades de las señales con y sin interferente.

**Tabla 12.** Efecto de interferentes sobre la señal analítica en sistema multiconmutado.

<b>Interferente:Pb(II) (10:1)</b>	<b>%<math>I_{pint}/I_{p0}</math></b>
Ninguno	----
Cu(II)	92.6
Sb(III)	98.6
Ba(II)	97.5
Triton X-100	97.9
CTAB	96.1
SDS	95.8

#### 4.2.4.- Aplicaciones analíticas

El método propuesto fue utilizado para determinar Pb(II) en 32 muestras de residuo de disparo de arma de fuego provenientes de 8 voluntarios, usando un arma calibre 0.22. Una vez efectuado cada disparo se procedió a la obtención de la muestra en las zonas palmar y dorsal de cada mano. La Tabla 13 muestra el resumen de los resultados obtenidos. La metodología se validó determinando la concentración de plomo en residuos de disparo de arma de fuego mediante AAS. Los resultados obtenidos por ambos métodos fueron comparados usando la prueba  $t$  de muestras emparejadas. El valor de la  $t_{calculada}$  (0.71) fue comparado con el  $t_{crítico}$  con 26 grados de libertad y un 95% de nivel confianza ( $t = 2.06$ ). No encontrando diferencias significativas entre los resultados obtenidos por ambos métodos. Pero sí se encontraron diferencias significativas en la concentración de Pb(II) en las zonas palmar y dorsal, lo que indica al igual que el sistema es discontinuo que la deposición de los residuos de disparo de arma de fuego ocurre mayormente en la zona palmar de la mano.

**Tabla 13.** Contenidos promedio de Pb(II) ( $\mu\text{g muestra}^{-1}$ ,  $n=16$ ) en zonas palmar y dorsal utilizando el método propuesto de FAAS. L.D.=  $1.2 \mu\text{g muestra}^{-1}$

	Pb ( $\mu\text{g muestra}^{-1}$ )			
	MC-DPASV		AAS	
	Dorsal	Palmar	Dorsal	Palmar
Izquierda (n=16)	3.4	9.1	3.5	8.1
Derecha (n=16)	2.9	5.7	2.4	4.4
Máximo	6.1	16.2	6.7	16.5
Mínimo	< L.D.	< L.D.	0.2	0.4

**CONCLUSIONES**

## 5.- CONCLUSIONES

1. De las disoluciones extractantes evaluadas la más adecuada resultó ser la disolución tampón de acetatos, ya que la extracción es mayor que para el caso del  $\text{HNO}_3$ .
2. De las técnicas instrumentales optimizadas para la determinación de  $\text{Pb(II)}$  en residuos de disparo de arma de fuego resultó ser más eficiente la técnica voltamperométrica acoplada a un sistema multiconmutado ya que las muestras analizadas requirieron de menor tiempo de análisis, así como de menor cantidad de reactivos utilizados.
3. Basándose en los parámetros obtenidos por ambas metodologías, se observa que pese a los límites de detección bajos en el sistema multiconmutado, este se encuentra en el intervalo de interés analítico, demostrando ser útil en la determinación de  $\text{Pb(II)}$  en residuos de disparo de arma de fuego.
4. Los resultados obtenidos en este trabajo confirman la alternativa del uso de electrodos de película de bismuto en la determinación de  $\text{Pb(II)}$  en residuos de disparo de arma de fuego en niveles traza mediante voltamperometría de redisolución anódica. Las metodologías diseñadas son una alternativa ambiental en comparación a aquellas que utilizan electrodos de mercurio, con la ventaja de no disminuir la sensibilidad y la precisión en los análisis.
5. El acoplamiento entre el sistema multiconmutado y la voltamperometría de redisolución anódica ha sido descrito por primera ocasión en la bibliografía, ya que únicamente se había explorado el uso de amperometría y potenciometría en este tipo de sistemas.

# **BIBLIOGRAFÍA**

## 6.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.I. Thornton, *Anal. Chim. Acta* 288 (1994) 71
- [2] S.S. Krishnan. *Detection of Gunshot Residue: Present Status.* in R. Saferstein (Ed.). *Forensic Sci Handbook. Vol. 1.* Prentice Hall. Englewood Cliffs. NJ. 1982
- [3] J.L. Booker. D.D. Schroeder and J.H. Propp. *J. Forensic Sci. Sot.* 24 (1984) 81
- [4] H. Harrison and R. Gihoy *J. Forensic Sci.* 4 (1959) 184
- [5] S.S. Krishnan. *J. Forensic Sci.* 19 (1974) 789
- [6] K. Sellier, A. Maehly and R.L. Williams (Eds.). *Forensic Sci. Vol. 6.* Springer Verlag. Berlin. 1991
- [7] R.R. Ruth. V.P. Guinn and R.H. Pinker. *Trans. Am. Nucl. Sot.* 5 (1962) 282
- [8] D.G. Havekost. C.A. Peters and R.D. Koons. *J. Forensic Sci.* 35 (1990) 1096
- [9] J.W. Kilty. *J. Forensic Sci.* 20 (1975) 219.
- [10] S.S. Krishnan. *J. Forensic Sci.* 22 (1977) 304
- [11] E. Rudzitis. *J. Forensic Sci.* 25 (1980) 839
- [12] G.D. Renshaw. CA Pounds and E.F. Pearson. *Atomic Absorption Newsletter.* 12 (1973) 55
- [13] R.D. Koons. D.G. Havekost and CA. Peters. *J. Forensic Sci.* 34 (1989) 218
- [14] S.S. Krishnan. *J. Forensic Sci.* 19 (1974) 789
- [15] J.T. Newton. *J. Forensic Sci.* 26 (1981) 382
- [16] J.A. Goleb and C.R. Midkiff. Jr. *Appl. Spectrosc.* 29 (1975) 44
- [17] E. Boehm. O. Johari and I. Covin (Eds.). *Proc. of the 4th Annual Scanning Electron Microscopy Symposium.* IL Inst. of Tech. Res. Inst. Chicago. IL. (1971) 553
- [18] S. Basu. *J. Forensic Sci.* 27 (1982) 72
- [19] A. Zeichner. *Anal Bioanal Chem* (2003) 376 : 1178–1191
- [20] K. Bratin. P.T. Kissinger. R.C. Briner and C.S. Bmmtlett. *Anal. Chim. Acta.* 130 (1981) 295
- [21] C. Brihaye. R. Machiroux and G. Gillain. *Forensic Sci. Int.* 20 (1982) 269

- [22] H.Freiser. ED.. Ion Selective Electrodes in Anal Chem. Vol 1 and 2. Plenum Press. New York. 1978 and 1980
- [23] N. Lakshminarayanaiah. Membrane Electrodes. Academic Press. New York. 1976.
- [24] K. Bisetty, N.J. Gumede, L. Escuder-Gilabert, S. Sagrado, Anal. Bioanal. Chem. 392 (2008) 277
- [25] R.Y.A. Hassan, I.H.I. Habib, H.N.A. Hassan, Int. J. Electrochem. Sci. 3 (2008) 935
- [26] A.K. Covington. CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 3 (1974) 355
- [27] B.P. Nikolskii. Acta Physiochim. U.S.S.R. 7 (1957) 597
- [28] Y. Umezawa. Ed. Handbook of ion-Selective Electrodes: selectivity coefficients. CRC Press. Boca Raton. Fl. 1990
- [29] K.E. Toghill, G.C. Wildgoose, A. Moshar, C. Mulcahy, R.G. Compton, Electroanal. 20 (2008) 1731
- [30] C. Truzzi, A. Annibaldi, S. Illuminati, E. Bassotti, G. Scarponi, Anal. Bioanal. Chem. 392 (2008) 247
- [31] N. Wang, X.D. Dong, Anal. Lett. 41 (2008) 1267
- [32] F.R.P. Rocha. B.F. Reis. E.A.G. Zagatto. J.L.F.C. Lima. R.A.S. Lapa. J.L.M. Santos. Anal. Chim. Acta 468 (2002) 119
- [33] J. Ruzicka. E. H. Hansen Flow injection analysis. Part I. Anal. Chim. Acta. 78 (1975) 145
- [34] J. Ruzicka. G.D. Marshall. Anal. Chim. Acta 237 (1990) 329.
- [35] R.A.S. Lapa. J.L.F.C. Lima. B.F. Reis. J.L.M. Santos. E.A.G. Zagatto. Anal. Chim. Acta 466 (2002) 125
- [36] C.M.C.M. Couto, J.L.F.C. Lima, M.C.B.S.M. Montenegro, Anal Sci 13 (1997) 403
- [37] A.C.V. dos Santos, J.C. Masini, Anal Bioanal Chem 385 (2006) 1538
- [38] S. Chuanuwatanakul, .W. Dungchai, O. Chailapakul, S. Motomizu, Anal. Sci. 24 (2008) 589
- [39] J. Wang, J. Lu, S.B. Hocevar, P.A..M. Farias. B. Ogorevc. Anal Chem. 72 (2000) 3218

[40] R.D. Koons, J. Foren. Sci. 43 (1998) 748

[41] U. Kurgöz, S. Marin, M. Pumera, A. Merkoci, S. Alegret, Electroanal. 17 (2005)

881