

	<p>DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES ORGANISMO DE INVESTIGACIÓN JUDICIAL (OIJ) PODER JUDICIAL, COSTA RICA</p> <p>IDENTIFICACIÓN DE PÓLVORA LIBRE DE HUMOS POR GC/MS</p>	<p>PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN NORMADO ESPECIFICO</p> <p>P-DCF-ECT-FIS-41</p>
	<p>VERSION: 01</p>	<p>Rige desde: 09/01/2018</p>

<p>Elaborado o modificado por:</p> <p>M.Sc. Steven Vargas Ramírez Perito Judicial 2, Sección de Pericias Físicas</p> <p>Licda. Ariana Ordóñez Olivares Perito Judicial 2, Sección de Pericias Físicas</p>	<p>Revisado por Líder Técnico:</p> <p>M.Sc. Steven Vargas Ramírez Líder Técnico de Sección/ Unidad de Pólvora y Explosivos</p>
<p>Visto Bueno Encargado de Calidad:</p> <p>Bach. Ivannia Solís Blanco Encargada de Calidad Sección de Pericias Físicas</p>	<p>Aprobado por:</p> <p>Licda. Kattia Saborío Chaverri Jefatura, Sección de Pericias Físicas</p>

CONTROL DE CAMBIOS A LA DOCUMENTACIÓN

Versión	Fecha de Aprobación	Fecha de Revisión	Descripción del Cambio	SCD	Solicitado por
01	09/01/2018		Versión Inicial del Procedimiento	01-18	KSC

**ESTE PROCEDIMIENTO ES UN DOCUMENTO CONFIDENCIAL
PARA USO INTERNO DEL DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES
SE PROHÍBE CUALQUIER REPRODUCCIÓN QUE NO SEA PARA ESTE FIN**

La versión oficial digital es la que se mantiene en la ubicación que la Unidad de Gestión de Calidad defina. La versión oficial impresa es la que se encuentra en la Unidad de Gestión de Calidad. Cualquier otro documento impreso o digital será considerado como copia no controlada

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES	VERSIÓN 01	PAGINA: 2 de 18
IDENTIFICACIÓN DE PÓLVORA LIBRE DE HUMOS POR GC/MS	P-DCF-ECT-FIS-41	

1 Objetivo:

Establecer el método para la identificación cualitativa de partículas de pólvora libre de humos parcialmente deflagradas o sin deflagrar, mediante GC/MS.

2 Alcance:

Este PON permite la determinación cualitativa de los constituyentes de la pólvora libre de humos (nitroglicerina, difenilamina, etilcentralita, ftalatos de dimetilo, dietilo y de dibutilo, entre otros), mediante cromatografía de gases con detector de masas.

Esta metodología es aplicable a:

- Muestras o soportes que contengan residuos de disparo orgánicos, siempre que existan gránulos detectados mediante revelado de Griess.
- Muestras relacionadas con materiales de decomiso e indicios postexplosión siempre que se hayan detectado y caracterizado microscópicamente gránulos que se sospeche correspondan a pólvora libre de humos.

La metodología se encuentra validada según informe de validación 016-FIS-VAL-2014.

Las indicaciones dadas en este PON corresponden a elementos básicos que no tienen como propósito incluir todos aquellos aspectos y observaciones derivadas de los procesos de validación instrumental y de entrenamiento de los usuarios del equipo, y tampoco tienen como propósito sustituir los manuales del equipo de GC/MS.

3 Referencias:

- 3.1** American Society for Testing and Materials, ASTM standard E 2999-17: Standard Test Method for Analysis of Organic Compounds in Smokeless Powder by Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (2017)
- 3.2** Bradley, K.S. Determination of Elemental Sulfur in Explosives and Explosive Residues by GasChromatography-Mass Spectrometry. *J Forensic Sci* 2005, 50 (1), 1-8
- 3.3** Chang, K.A.; Yew, C.H.;Abdullah, A.F.L. Optimization of Headspace Solid-Phase Microextraction Technique for Extraction of Volatile Smokeless Powder Compounds in Forensic Applications. *J Forensic Sci* 2014,59 (4), 1100-1108.
- 3.4** Goldberger, B.A.; Huestis, M.A.; Wilkins, D.G. Commonly Practiced Quality Assurance Procedures for Gas Chromatography/Mass Spectrometry Analysis in Forensic Urine Drug Testing Laboratories. En: *Forensic Science Review* 9 (2), 1997. Consultado en http://www.borkensteincourse.org/faculty%20documents/Goldberger_FSR.pdf, 08 de octubre 2014
- 3.5** Informe de validación 016-FIS-VAL-2014
- 3.6** Magnuson, M.; Satzger, R; Alcaraz, A.; Brewer, J.; Fetterolf, D.; Harper, M.; Hrynchuk, R.;McNally, M; Montgomery, M.; Nottingham, E.; Jpeterson, J.; Rickenbach, M.; Seidel, J.; and Wolnik, K. Guidelines for the Identification of Unknown Samples for Laboratories Performing Forensic Analyses for Chemical Terrorism. *J Forensic Sci* 2012, 57 (3), 636-642
- 3.7** MacCrehan, W.A.; Patierno, E.R.; Duewer, D.L., Reardon, M.R. Investigating the effect of changing ammunition on the composition of organic additives in gunshot residue (OGSR). *J Forensic Sci* 2001,46(1),54-9.

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES	VERSIÓN 01	PAGINA: 3 de 18
IDENTIFICACIÓN DE PÓLVORA LIBRE DE HUMOS POR GC/MS	P-DCF-ECT-FIS-41	

- 3.8** MacCrehan, W.A.; Reardon, M.R. A qualitative comparison of smokeless powder measurements. *J Forensic Sci* 2002, 47(5),1-5.
- 3.9** MacCrehan, W.A.; Reardon, M.R.; Duewer, D.L. Associating gunpowder and residues from commercial ammunition using compositional analysis. *J Forensic Sci* 2002,47(2), 260-266.
- 3.9.1** Manual para el uso y manejo del cromatógrafo de gases con detector de espectrometría de masas 5975C y autoinyector de la serie 7693 (Sección de Química Analítica)
- 3.10** Meng, H.H.; Caddy, B. *Gunshot Residue Analysis-A Review* J. Forensic Sci 1997, 42(4), 553-570.
- 3.11** Pérez, J.J.; Flanigan, P.M.; Brady, J.J., Levis, R.J. Classification of Smokeless Powders Using Laser Electrospray Mass Spectrometry and Offline Multivariate Statistical Analysis. *Anal. Chem.* 2013, 85, 296-302.
- 3.12** Procedimiento para la caracterización morfológica de pólvora libre de humos mediante microscopia de luz, versión vigente
- 3.13** Reardon, M.R.; MacCrehan, W.A.; Rowe, W.F. Comparing the additive composition of smokeless powder and its handgun-fired residues. *J Forensic Sci* 2000,45(6),1232-8.
- 3.14** Smokeless Powders Database. University of Central Florida, Web versión 2006 <http://www.ilrc.ucf.edu/powders/> (accesado el 08 de octubre del 2014)

4 Equipos y Materiales:

4.1 Equipo:

- Capilla de extracción de gases.
- Cromatógrafo de gases marca Agilent con detector de masas modelo 5975C, junto con un auto inyector de la serie 7693.
- Columna capilar con las siguientes especificaciones:

Parámetro	Valor
Tipo de columna	HP-5MS
Fase estacionaria	5% Fenilsiloxano y 95% Metilsiloxano
Longitud	30 m
Película enlazada	0,25 µm
Diámetro interno	0,25 mm

- Vortex

4.2 Materiales

- Anteojos de seguridad
- Basurero para materiales punzocortantes
- Beaker de vidrio o plástico de diferentes capacidades
- Filtros para jeringa, de GHP (polipropileno hidrofílico), de 0,2 µm de poro y de 13 mm de diámetro, nuevos
- Formulario de análisis de residuos de disparo en ropas y superficies varias, versión vigente
- Formulario de análisis químico de explosivos, versión vigente

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES	VERSIÓN 01	PAGINA: 4 de 18
IDENTIFICACIÓN DE PÓLVORA LIBRE DE HUMOS POR GC/MS	P-DCF-ECT-FIS-41	

- Gabacha
- Gradilla para viales
- Guantes plásticos desechables (látex, nitrilo)
- Inserto para viales, de vidrio, con capacidad hasta de 250 µL.
- Jeringas sin aguja de 3 mL, o similar
- Marcador para rotular
- Micropipeta de volumen ajustable entre 10-100 µL
- Micropipeta de volumen ajustable entre 100-1000 µL
- Papel blanco o papel kraft nuevo, en láminas
- Puntas descartables para micropipeta de 10-100 µL
- Puntas descartables para micropipeta de 100-1000 µL
- Tapas con séptum para viales de 2 mL y 4 mL
- Uniforme
- Viales de vidrio para el GC-MS, de 2 mL y 4 mL de capacidad con rosca
- Viales de vidrio de 2 mL con tapa utilizados para el levantamiento y almacenamiento de los gránulos de aparente pólvora

5 Reactivos y Materiales de Referencia:

5.1 Reactivos

- Acetato de etilo, grado cromatográfico
- Acetona, grado cromatográfico
- Agua desionizada
- Agua del grifo
- Carbón activado
- Detergente comercial
- Diatomita
- Helio, grado UHP, Cilindro para GC/MS

5.2 Material de referencia

- Pólvora libre de humos de base doble extraída de munición marca Federal, calibre .357 Magnum, u otra de composición similar

6 Condiciones Ambientales:

Las condiciones de temperatura y humedad en el cuarto de instrumentos donde se ubica el equipo cromatográfico no son críticas en los resultados analíticos; sin embargo, es deseable el uso de un sistema de aire acondicionado para mantener fresca la temperatura del cuarto donde está el equipo (alrededor de 20-25 °C aproximadamente) para asegurar un buen desempeño general del equipo electrónico.

La pólvora libre de humos proveniente de los residuos de la descarga de un arma de fuego, constituye evidencia física orgánica no biodegradable y no se descompone en condiciones ambientales típicas del laboratorio.

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES	VERSIÓN 01	PAGINA: 5 de 18
IDENTIFICACIÓN DE PÓLVORA LIBRE DE HUMOS POR GC/MS	P-DCF-ECT-FIS-41	

7 Procedimiento:

7.1 Preparación de muestras

7.1.1 Coloque en la capilla de extracción de gases una lámina de papel blanco o papel kraft nuevo y sujétela con cinta adhesiva para tener un lugar de trabajo limpio.

7.1.2 Lleve a la capilla los materiales requeridos para la preparación de controles, blancos y muestras, a saber: viales de 2 mL y de 4 mL de los que se utiliza en el automuestreador del GC/MS, las respectivas tapas con séptum, insertos, acetato de etilo, acetona, beaker, micropipetas, puntas para la micropipeta y gradilla para viales.

7.1.3 Disuelva en acetona las partículas de aparente pólvora, recolectadas según el "Procedimiento para la caracterización morfológica de pólvora libre de humos mediante microscopia de luz", en cada uno de los viales donde está(n) contenida(s), o bien, proveniente del examen microscópico de indicios postexplosión o materiales de decomiso relacionados con explosivos bajos.

7.1.4 Utilice como mínimo 50 µL de acetona (1 gota) para disolver cada partícula deflagrada (de tamaño típico de 0,2 mm a 0,6 mm). Dependiendo de la cantidad de partículas utilizadas para realizar la extracción, su tamaño y el grado de deflagración, puede usar hasta aproximadamente 100 µL (o dos gotas) por partícula.

7.1.5 Agite el vial utilizando vortex.

7.1.6 Abra el vial y deje evaporar la acetona en la capilla de extracción de gases.

7.1.7 Reconstituya con acetato de etilo utilizando un volumen mínimo de 50 µL y un volumen máximo de 100 µL por cada partícula disuelta. Agite manualmente.

Nota 1: Se debe utilizar un volumen entre 50 µL y 100 µL por partícula de tamaño regular, ya que al aplicar mayores diluciones usualmente no es posible la identificación definitiva de las partículas como pólvora libre de humos (ver Informe de validación 016-FIS-VAL-2014)

7.1.8 Deje reposar el vial por al menos media hora.

7.1.9 Mientras tanto, rotule los viales de 2 mL para GC-MS, con el número de caso e indicio. Coloque los viales así rotulados en la gradilla e introduzca en cada uno de ellos un inserto de vidrio (de 250 µL de capacidad).

7.1.10 Después de haber reposado el vial, revise el líquido supernatante y en caso de observarse material suspendido, filtre la totalidad de la muestra utilizando una jeringa con filtro de membrana de 0,2 µm. Dependiendo del volumen de muestra puede ser requerido el lavado del filtro con 100-200 µL de acetato de etilo para completar la extracción (el filtrado se recoge en el inserto de vidrio dentro del vial correspondiente). Tape el vial con la respectiva tapa con septum. Descarte la punta de la micropipeta.

7.1.11 Cuando el líquido supernatante no tenga material suspendido, tome una alícuota (con micropipeta) entre 50 y 250 µL máximo para trasladar al inserto dentro del vial correspondiente. Tape el vial con la respectiva tapa con septum. Descarte la punta de la micropipeta.

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES	VERSIÓN 01	PAGINA: 6 de 18
IDENTIFICACIÓN DE PÓLVORA LIBRE DE HUMOS POR GC/MS	P-DCF-ECT-FIS-41	

Nota 2: El inserto tiene capacidad para contener hasta 250 μL , pero no debe usarse con volúmenes por debajo de los 50 μL pues se corre el riesgo que el inyector no logre succionar la muestra

7.1.12 Prepare al menos un control positivo de pólvora, siguiendo los pasos 7.1.3 al 7.1.11, a partir de gránulos obtenidos de la carga propelente de cartuchos para arma de fuego (material de referencia). Se recomienda usar como controles positivos, gránulos de la carga propelente de cartuchos Federal, calibre .357 Magnum y/o munición Winchester® AA Super Handicap Smokeless Propellant (Hodgdon Powder Company, Shawnee, KS), sin descartar que puedan utilizarse otras cargas propelentes o materiales de referencia que tengan la mayor cantidad de los constituyentes típicos de las pólvoras libres de humos.

Nota 3: Para compuestos poco comunes en las pólvoras libres de humos (por ejemplo, metilcentralita), en caso de ser necesario, prepare patrones individuales en acetato de etilo (e.g. 10 mg/L) si se cuenta con los mismos.

7.1.13 Prepare un control negativo de la misma forma que las muestras (7.1.3 al 7.1.11), pero sin la adición de partículas de pólvora.

7.1.14 Prepare al menos un blanco de disolvente llenando un vial de 2 mL con acetato de etilo, luego de lo cual se cierra con la respectiva tapa con septum. De este blanco o blancos deben realizarse las inyecciones precediendo a la inyección de cada muestra o control para evitar el arrastre como se indica en 7.2.3.

7.1.15 Para los lavados de la jeringa del sistema cromatográfico prepare diez viales de 4 mL con tapa con septum llenos con acetato de etilo, y cinco viales de 4 mL con tapa de rosca sin el septum, sin disolvente y con una capa delgada de carbón activado cubriendo el fondo del vial.

7.1.16 Traslade al cuarto de instrumentos la gradilla o portaviales con las muestras, blancos y controles.

7.2 Análisis cromatográfico:

7.2.1 Proceda como indica el Manual para el uso y manejo del cromatógrafo de gases con detector de espectrometría de masas, para el encendido del cromatógrafo, la estabilización del cromatógrafo con las condiciones del método, la autosintonización "tuning", la creación de la secuencia de análisis, el acondicionamiento del método y obtención de los cromatogramas para los blancos del sistema cromatográfico, los controles y las muestras.

Nota 4:

- Consulte al encargado del equipo sobre la periodicidad del cambio de consumibles como séptum y liner del puerto de inyección, así como el lugar para el almacenaje de los registros del tuning.
- En caso de ser requerido, aplique un método cromatográfico de limpieza, en función de los análisis que previamente se hubieran realizado en el mismo equipo y/o el resultado de los blancos preliminares.

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES	VERSIÓN 01	PAGINA: 7 de 18
IDENTIFICACIÓN DE PÓLVORA LIBRE DE HUMOS POR GC/MS	P-DCF-ECT-FIS-41	

- 7.2.2** Abra el archivo correspondiente al método EPA 0529 EXPLOSIVOS – editado 12012016 y revise las condiciones generales de trabajo del equipo las cuales se detallan en el Anexo 01.
- 7.2.3** La secuencia de análisis en el autoinyector debe iniciar con tres blancos de acetato de etilo (tres inyecciones a partir de un mismo blanco de disolvente), luego con el control negativo, las muestras con al menos tres inyecciones de blanco de disolvente entre ellas, y el control o controles positivos, con al menos dos inyecciones de blanco de disolvente entre ellos. Termine con dos inyecciones de blanco de disolvente.
- 7.2.4** Para los blancos de acetato de etilo entre muestras y controles, indique en la secuencia, que corresponden al blanco de sistema cromatográfico. Asegúrese que el volumen de inyección indicado sea de 1 µL.
- 7.2.5** En la barra de estado superior del programa, seleccione el comando *Sequence*, seguido de *Run Sequence* para que el equipo corra la secuencia.

7.3 Procesamiento de los cromatogramas

- 7.3.1** Abra el comando *GC-MS5973i Data Análisis*. En la barra de estado superior del programa despliegue la opción *Method*, seguido de *Load Method*, seleccionar la carpeta con el método EPA 0529 EXPLOSIVOS – editado 12012016.
- 7.3.2** En la barra de estado superior del programa despliegue la opción *File* seguido de *Load Data File*. En la ventana que se despliega abra el icono *Change Path*, seleccione la carpeta del archivo que se desea obtener e inmediatamente en la ventana se observa la vista preliminar del cromatograma de ion total y la información de la muestra, patrón o blanco (Nº de vial, identificación de la muestra e información miscelánea). Presione OK y se desplegará el cromatograma en la pantalla de TIC del Data Análisis.
- 7.3.3** En la barra de estado superior despliegue la opción *Chromatogram*, seguido de *Integrate and Label Peak Areas*, para que señale el tiempo de retención (los) pico(s). En el anexo 02 se presentan algunos cromatogramas típicos.
- 7.3.4** Compare los tiempos de retención de los picos que aparezcan en los cromatogramas de las muestras (con al menos una relación señal-ruido de 3) con los de los picos registrados en los cromatogramas de la(s) pólvora(s) de referencia o controles positivos. La diferencia en el tiempo de retención de un pico en el cromatograma de la muestra, en relación con el del respectivo pico en el cromatograma del control positivo, NO debe exceder un $\pm 2\%$ (ver referencia 3.4 y ventanas de los tiempos de retención en Anexo 03).

Nota 5: Para aquellos picos correspondientes a compuestos poco frecuentes que puedan aparecer en los cromatogramas de las pólvoras de ciertas municiones, para los cuales no se cuente con materiales de referencia para verificar tiempo de retención (e.g. 3,4-dinitrotolueno; 2,3-dinitrotolueno; 2,4-di-tert-butilfenol, etc.), la identificación del componente individual asociable con la pólvora libre de humos se realizaría de forma tentativa (se establece consistencia) a partir del espectro de masas cuando la comparación espectral con la base de datos cumpla con lo especificado en 7.3.5.

- 7.3.5** Al posicionarse sobre cada pico en el TIC selecciónelo e inmediatamente se desplegará el espectro de masas en la ventana que está por debajo del TIC. Para obtener un

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES	VERSIÓN 01	PAGINA: 8 de 18
IDENTIFICACIÓN DE PÓLVORA LIBRE DE HUMOS POR GC/MS	P-DCF-ECT-FIS-41	

espectro más puro, reste una porción del cromatograma de TIC donde no haya señal (solo ruido). Al resultado de la sustracción, realícele la búsqueda de la posible sustancia que lo originó mediante la opción Search. Se desplegarán los resultados de los posibles compuestos según las bases de datos que se hayan seleccionado (e.g. C:\Database\EXPLOSIVOS.L, C:\Database\NIST08.L) indicando un número de referencia, peso molecular y un Match Quality.

Nota 6: Los Match Quality con correlaciones mayores a 90, son considerados muy buenos, mientras que aquellos inferiores a 50 sugieren diferencias sustanciales entre la muestra y el espectro de referencia (ver Referencia 3.2). Los índices de correlación entre los espectros de masas de los componentes en las muestras y patrones con respecto a los de las librerías del equipo (con valores entre 0 y 100) deben ser superiores a 50. En el caso de la nitroglicerina, se aceptan correlaciones inferiores, ya que la comparación con espectros de las librerías suele dar correlaciones muy bajas, pues el patrón de fragmentación de la nitroglicerina solo tiene dos iones importantes: el de mayor abundancia con m/z 46 (grupo NO_2) y otro menos abundante, de m/z 76 (correspondiente al fragmento de composición CH_2NO_3).

- 7.3.6** Imprima los resultados de las búsquedas espectrales y asociaciones con la base de datos (correlaciones) para cada uno de los compuestos de interés con señales en el cromatograma.
- 7.3.7** Imprima los cromatogramas TIC de los blancos, muestras y controles de la siguiente forma: en la barra superior del programa despliegue la opción File, seguida de Print, se desplegará una pequeña ventana en la cual seleccione la opción Select Window, y se indica el número de ventana que se desea imprimir.
- 7.3.8** En caso de realizar la búsqueda por iones, proceda a realizar la obtención de los diferentes perfiles (cromatogramas de ion extraído, EIC). Para ello, en la parte superior derecha de la ventana desplegada, se encuentra un icono identificado como m/z , selecciónelo, se desplegará una ventana en la cual se deben indicar los iones con relación carga/masa (m/z) de interés para generar cada perfil. Para los diferentes analitos, los iones se especifican en el Anexo 04.
- 7.3.9** Luego de tener desplegado el cromatograma con los iones con relación carga/masa (m/z) de interés para generar el perfil, se deben tener los iones sobrepuestos; si esta opción no está activada, proceda a seleccionarlo en la barra superior del programa: despliegue la opción File, seguido de Chromatogram, Display Ion Chromatograms in Merged Format.
- 7.3.10** Imprima el cromatograma de iones (EIC), adjunte al respectivo legajo pericial, el cromatograma TIC (y el de iones si fuera el caso) del material de referencia, del blanco y de la(s) muestra(s).
- 7.3.11** Con base en el resultado de la identificación por GC-MS (positivo/negativo, composición química/identificación definitiva o tentativa de cada componente), complete el Formulario de análisis de residuos de disparo en ropas y superficies varias o el Formulario de análisis químico de explosivos (según corresponda) para las muestras en cuestión.

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES	VERSIÓN 01	PAGINA: 9 de 18
IDENTIFICACIÓN DE PÓLVORA LIBRE DE HUMOS POR GC/MS	P-DCF-ECT-FIS-41	

7.3.12 Una vez finalizado el análisis, deje evaporar el contenido de los insertos en la capilla de extracción de gases y luego descarte los insertos en el basurero para materiales punzocortantes, al igual que los viales.

8 Criterios de Aceptación o Rechazo de Resultados:

No.	Criterio de Aceptación	Valor Límite	Corrección Aplicable
1	Análisis de blancos que preceden a cada muestra y control negativo debe dar resultado negativo	No debe generarse error tipo I (α o falso positivo)	<ul style="list-style-type: none"> Revisar estado de los reactivos (posibilidad de contaminación) Repetir el control negativo Repetir análisis aumentando cantidad de lavados de jeringa, blancos de disolvente, dilución de muestras.
2	Análisis de controles positivos (patrones) debe dar resultado positivo	No debe generarse un error tipo II (β o falso negativo)	<ul style="list-style-type: none"> Revisar estado de los reactivos y condiciones de análisis Repetir la preparación del control positivo
3	Análisis de muestras (identificación de compuestos individuales)	<p>Los picos de los compuestos de interés deben tener una señal de al menos tres veces la señal del ruido en el TIC o EIC.</p> <p>La diferencia en el tiempo de retención de un pico en el cromatograma de la muestra, en relación con el del respectivo pico en el cromatograma del patrón, NO debe exceder un $\pm 2\%$.</p> <p>Debe verificarse la presencia de al menos los tres iones mayoritarios esperados para cada analito.</p> <p>Los índices de correlación entre los espectros de masas de los componentes en las muestras y patrones con respecto a los de las librerías del equipo (con valores entre 0 y 100) deben ser superiores a 50. En el caso de la nitroglicerina, se aceptan correlaciones inferiores</p>	<ul style="list-style-type: none"> Repetir la preparación de la muestra concentrando o diluyendo, según criterio del perito encargado

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES	VERSIÓN 01	PAGINA: 10 de 18
IDENTIFICACIÓN DE PÓLVORA LIBRE DE HUMOS POR GC/MS	P-DCF-ECT-FIS-41	

9 Cálculos y evaluación de la incertidumbre:

Este procedimiento no requiere de cálculos ni de evaluación de incertidumbre, ya que el alcance establecido es de tipo cualitativo.

10 Reporte de Análisis y Resultados:

Parámetro	Resultado
Identificación definitiva en la cual la metodología en sí misma es capaz de confirmar o demostrar la identidad química de una partícula como pólvora libre de humos, con la morfología de la partícula como elemento de juicio adicional.	<ul style="list-style-type: none"> Identificación de un éster nitrado (NG) y de al menos un estabilizante (EC, DPA, AK II), Hallazgo de componentes exclusivos de los residuos de disparo o explosivos (por ejemplo, la EC o los dinitrotoluenos).
La identificación tentativa es aquella que requiere el apoyo en otras pruebas ortogonales (e.g. micro FT-IR, TLC, SEM-EDX), o en valoraciones morfológicas derivadas de la revisión microscópica	<ul style="list-style-type: none"> Identificación por GC-MS de solo un componente no específico de la pólvora libre de humos (e.g. DPA, plastificantes).

11 Medidas de Seguridad y Salud Ocupacional:

11.1 En relación con la preparación y el manejo de muestras, controles y disolventes se requiere:

11.1.1 El uso de gabacha, guantes descartables y lentes de seguridad.

11.1.2 Cualquier remanente de acetato de etilo utilizado en la preparación de las muestras se debe descartar por evaporación en capilla.

11.2 En relación con el equipo cromatográfico:

11.2.1 El mayor peligro asociado con el uso de los cilindros de gas que utiliza el equipo (He) es la sofocación, por lo que se debe revisar constantemente en busca de fugas, ventilar regularmente el área. Este gas no es explosivo ni combustible.

11.2.2 El inyector es una zona que permanece caliente y cuando no se utiliza el autoinyector esta zona se encuentra expuesta, por lo tanto debe prevenirse el contacto con la misma.

12 Simbología:

AK-II	Abreviatura para metildifenilurea, Akardita II
BL:	Blancos de sistema cromatográfico
DBP:	Abreviatura para Ftalato de dibutilo
DCF:	Departamento de Ciencias Forenses
DEP:	Abreviatura para Ftalato de dietilo
DNT:	Abreviatura para dinitrotolueno
DMP:	Abreviatura para Ftalato de dimetilo

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES	VERSIÓN 01	PAGINA: 11 de 18
IDENTIFICACIÓN DE PÓLVORA LIBRE DE HUMOS POR GC/MS	P-DCF-ECT-FIS-41	

DPA:	Abreviatura para Difenilamina
EC:	Abreviatura para Etilcentralita, 1,3-dietil, 1,3-difenilurea
EIC:	Extracted ion chromatogram
FT-IR:	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
GC:	Cromatógrafo de gases
GC/MS:	Cromatógrafo de gases con detector de masas
He:	Símbolo químico del helio
m/z:	Relación masa carga
N/A:	No aplica
NC:	Abreviatura para Nitrocelulosa
NG:	Abreviatura para Nitroglicerina
PON:	Procedimiento de Operación Normado
SCD:	Solicitud de cambio documental
SEM-EDX:	Microscopía de barrido electrónico acoplada a analizador de energía dispersiva de rayos X
SGC:	Sistema de Gestión de la Calidad
TIC:	Total ion chromatogram
TLC:	Cromatografía de capa fina
UHP:	Ultra alta pureza

13 Terminología:

Blanco de solvente: Es un tipo de control que se incluye en una corrida analítica para limpieza y demostración que no existen contaminaciones por arrastre de analitos entre muestras cuando se utiliza sistemas de introducción de muestras y separación cromatográfica.

Control negativo: Es una disolución que se prepara de igual manera que las muestras, pero sin la adición de muestra. Un control negativo ayuda a detectar los falsos positivos (por ejemplo contaminación con el analito por los reactivos utilizados, por el ambiente o por la cristalería y materiales usados en la preparación de las muestras).

Deflagrar: Arder una sustancia súbitamente con llama y sin explosión.

Material de referencia: Material o sustancia con una o más propiedades cualitativas o cuantitativas que son suficientemente homogéneas y bien establecidas como para ser utilizadas en la calibración de instrumentos, la evaluación de un método analítico y la asignación de valores a materiales.

Pólvora libre de humos: Mezcla explosiva utilizada en la fabricación de cartuchos para armas de fuego. Ésta puede ser clasificada en tres clases dependiendo de su composición:

- **Pólvora de base simple:** compuesta por nitrocelulosa, estabilizantes, plastificantes y otros aditivos.
- **Pólvora de base doble:** compuesta por nitrocelulosa, nitroglicerina estabilizantes, plastificantes y otros aditivos.
- **Pólvora de base triple:** compuesta por nitrocelulosa, nitroglicerina, nitroguanidina, estabilizantes, plastificantes y otros aditivos.

Splitless: Sistema de inyección usado en cromatografía de gases en el cual la muestra es introducida en el puerto de inyección, donde solo el disolvente es vaporizado (el analito no). Una pequeña cantidad del disolvente fluye dentro de la cabeza de la columna que está relativamente fría y se recondensa; luego el analito es concentrado en el disolvente que se recondensó. Después de que ha transcurrido un período de tiempo (conocido como tiempo de

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES	VERSIÓN 01	PAGINA: 12 de 18
IDENTIFICACIÓN DE PÓLVORA LIBRE DE HUMOS POR GC/MS	P-DCF-ECT-FIS-41	

muestreo o sampling time), se abre el split permitiendo que el exceso de vapor de disolvente se elimine y que se inicie el programa de temperatura de la columna.

Total Ion Chromatogram (TIC): Es un cromatograma creado por la suma de las intensidades de todos los picos del espectro de masas que pertenecen al mismo barrido (*scan*). El TIC incluye el ruido de fondo así como los componentes de la muestra.

14 Anexos

No. de Anexo	Nombre del Anexo
01	Parámetros cromatográficos del método EPA 0529 EXPLOSIVOS – editado 12012016
02	Cromatogramas típicos de pólvoras libres de humos
03	Tiempos de retención de los componentes típicos de pólvora libre de humos según condiciones del método EPA 0529 EXPLOSIVOS – editado 12012016 y columna HP5MS
04	Componentes más comunes en las pólvoras libres de humos, incluyendo sus iones mayoritarios según su relación masa/carga (m/z)

COPIA NO CONTROLADA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES	VERSIÓN 01	PAGINA: 13 de 18
IDENTIFICACIÓN DE PÓLVORA LIBRE DE HUMOS POR GC/MS	P-DCF-ECT-FIS-41	

ANEXO NÚMERO 01:

Parámetros cromatográficos del método EPA 0529 EXPLOSIVOS - editado 12012016

Módulo	Variables instrumentales/ parámetros establecidos		
Inyector	Modo:	Splitless	
	Temperatura:	150 °C	
	Presión:	12,691 psi	
	Flujo total:	64,542 mL/min	
	Gas saver:	ON, 16,4 mL/min, After 4 min	
	Purge flow to split vent:	60 mL/min at 2 min	
	Tipo de gas:	Helio	
	Volumen de inyección:	1 µL	
	Sistema de lavado en la inyección de muestras	Vial A preinyección 3 lavados, postinyección 0 lavados	
		Vial B preinyección 3 lavados, postinyección 6 lavados	
	<i>Sample pumps: 2</i>		
Horno	Tiempo de equilibrio:	1 min	
	Temperatura inicial:	45 °C	
	Tiempo inicial:	3,3 min	
	Velocidad rampa 1:	10 °C/min	
	Temperatura final:	210 °C	
	Tiempo final:	0 min	
	Velocidad rampa 2:	20 °C/min	
	Temperatura final:	250 °C	
	Tiempo final:	7,2 min	
	Tiempo de corrida:	29 min	
Post run:	0,1 min a 45 °C		
Columna	Presión inicial:	12,691 psi	
	Flujo inicial nominal:	1,5417 mL/min	
	Velocidad promedio:	45,138 cm/s	
	Holdup time:	1,1077 min	
	Flow Program:	ON, 1,5417 mL/min for 0 min	
	Run time:	29 min	
Post Run:	1,3251 mL/min por 01 min		
Detector	Heater: 280 °C, Cámara: 230 °C (máximo 250 °C), Quadrapolo 150 °C (máximo 200 °C), Tipo ionización: Electron ionización (EI). Modo: scan, m/z menor 42, m/z mayor 420; Solvent delay 4,50 min		

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES	VERSIÓN 01	PAGINA: 14 de 18
IDENTIFICACIÓN DE PÓLVORA LIBRE DE HUMOS POR GC/MS	P-DCF-ECT-FIS-41	

ANEXO NÚMERO 02:

Cromatogramas típicos de pólvoras libres de humos

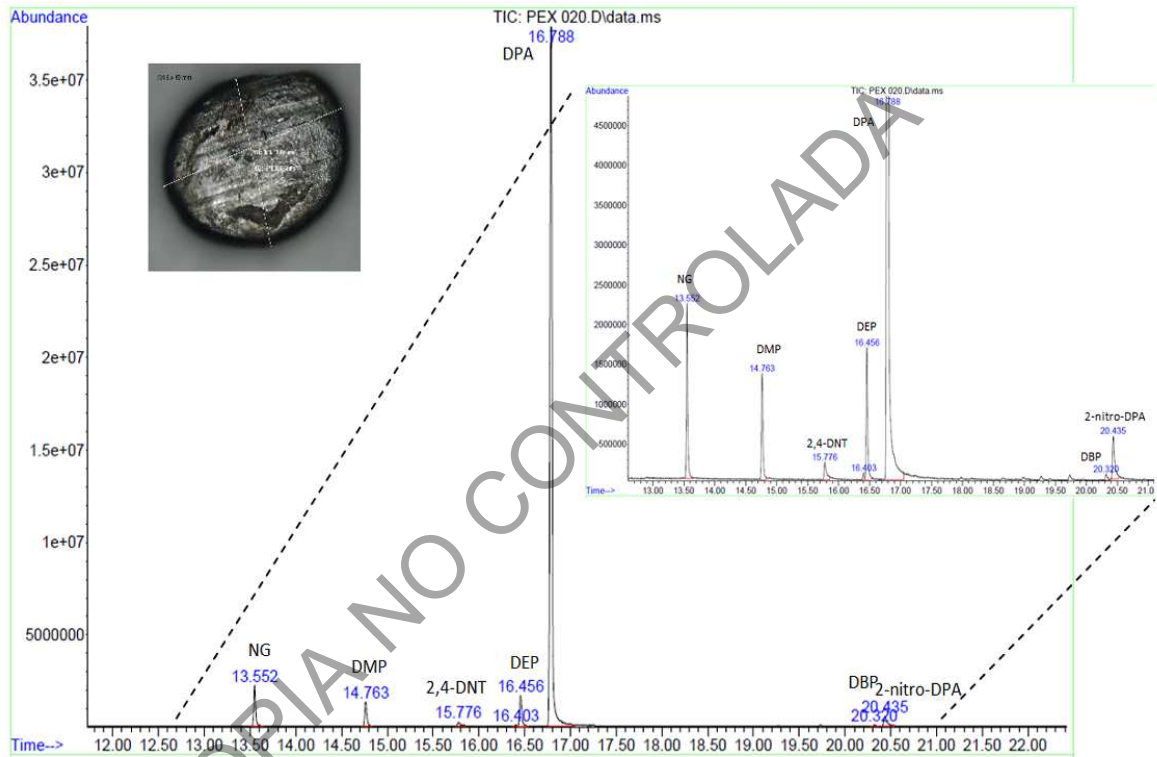


Figura 1. Cromatograma de ion total de un gránulo de pólvora libre de humos sin deflagrar obtenido de munición IMI 9X19mm, disuelto en acetato de etilo.

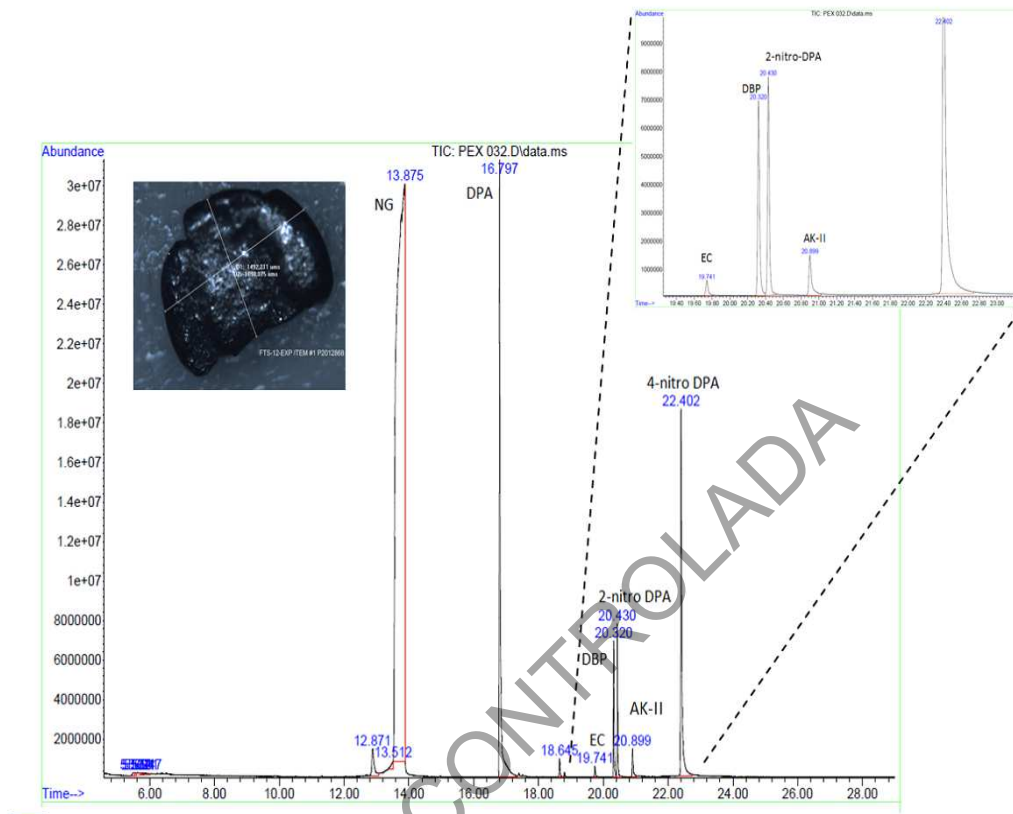


Figura 2. Cromatograma de ion total de un gránulo de pólvora libre de humos sin deflagrar marca Winchester® AA Super Handicap Smokeless Propellant (Hodgdon Powder Company, Shawnee, KS), disuelto en acetato de etilo.

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES	VERSIÓN 01	PAGINA: 16 de 18
IDENTIFICACIÓN DE PÓLVORA LIBRE DE HUMOS POR GC/MS	P-DCF-ECT-FIS-41	

ANEXO NÚMERO 03:

Tiempos de retención de los componentes típicos de pólvora libre de humos según condiciones del método EPA 0529 EXPLOSIVOS – editado 12012016 y columna HP5MS

Analito (componentes de partículas de pólvora no deflagrada)	Tiempo de retención promedio (min)	Desviación estándar (min)	Coefficiente de variación (%)	Ventana de detección* (min)
NG	13,762	0,118	0,86	13,526-13,998
DMP	14,908	0,181	1,21	14,546-15,270
2,6-DNT**	14,94**	0,046**	0,31**	14,800-15,075**
2,4-DNT	15,943	0,167	1,05	15,609-16,277
DEP	16,602	0,180	1,09	16,242-16,962
DPA	16,936	0,184	1,09	16,568-17,304
EC	19,883	0,197	0,99	19,489-20,277
DBP	20,450	0,170	0,83	20,110-20,790
2-nitro-DPA	20,565	0,179	0,87	20,207-20,923
Ak-II	20,899	0,284	1,34	20,331-21,467
4-nitro-DPA	22,552	0,213	0,94	22,126-22,978

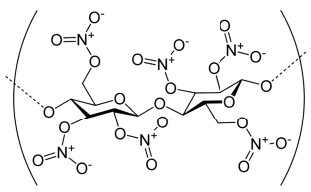
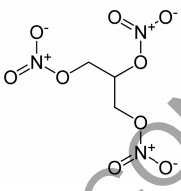
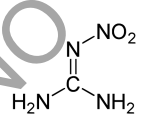
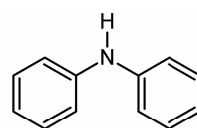
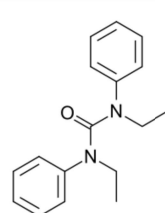
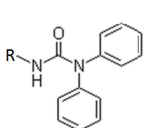
*Corresponde a la variabilidad observada para el análisis de las mismas muestras en un período comprendido entre enero 2013 y agosto 2014, durante el cual el equipo fue objeto de mantenimientos (OQ-PV's), cambios de columna y recortes de columna. La amplitud del intervalo está basada en dos desviaciones estándar.

**No se cuenta con suficientes resultados para la estimación de la precisión intermedia, por lo que se reportan datos basados en la validación y resultados de pruebas de competencia del año 2016 (FTS-16-EXP). La amplitud del intervalo está basada en tres desviaciones estándar.

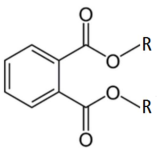
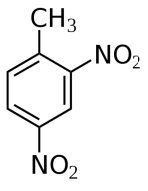
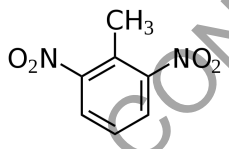
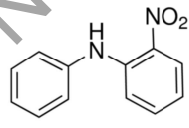
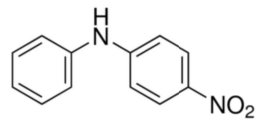
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES	VERSIÓN 01	PAGINA: 17 de 18
IDENTIFICACIÓN DE PÓLVORA LIBRE DE HUMOS POR GC/MS	P-DCF-ECT-FIS-41	

ANEXO NÚMERO 04:

Componentes más comunes en las pólvoras libres de humos, incluyendo sus iones mayoritarios según su relación masa/carga (m/z)

Compuesto	Fórmula	Función	Iones mayoritarios	
			m/z	% abundancia
Nitrocelulosa		Base de propelente	No aplica	No aplica
Nitroglicerina		Base de propelente	46	100%
			76	15%
			43	13%
Nitroguanidina		Supresor de flash (comúnmente no es de interés en ciencias forenses)	No aplica	No aplica
Difenilamina		Estabilizante y antioxidante	169	100%
			84	10%
			51	7%
Etilcentralita		Estabilizante y antioxidante	120	100%
			148	81%
			268	46%
Akardita R: H (Akardita I) R: CH ₃ (Akardita II) R: CH ₂ CH ₃ (Akardita III)		Estabilizante y antioxidante	Para Akardita II los iones son:	
			51	13%
			169	100%
			226	12%

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FORENSES	VERSIÓN 01	PAGINA: 18 de 18
IDENTIFICACIÓN DE PÓLVORA LIBRE DE HUMOS POR GC/MS	P-DCF-ECT-FIS-41	

Ftalatos de:				
R: CH ₃ (dimetilo)			Ftalato de dimetilo	
			163	100%
			92	10%
			77	20%
R: CH ₂ CH ₃ (dietilo)		Plastificante	Ftalato de dietilo	
			149	100%
			177	26%
			105	7%
R: CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (dibutilo)			Ftalato de dibutilo	
			149	100%
			223	6%
			205	5%
2,4-dinitrotolueno		Control de la velocidad de quemado y supresor de flash	165	100%
			89	50%
			63	27%
2,6-dinitrotolueno		Control de la velocidad de quemado y supresor de flash	165	100%
			89	48%
			63	48%
2-nitrodifenilamina		Producto de la nitración de la difenilamina, estabilizante	214	100%
			167	82%
			180	37%
4-nitrodifenilamina		Producto de la nitración de la difenilamina, estabilizante	214	100%
			167	83%
			184	26%