

# Análisis Forense Elemental del Vidrio

## Elemental Forensic Analysis of Glass

Mariela Rodríguez y James Winefordner

University of Florida, Departamento de Química  
Gainesville, Fl 32611, EE.UU.

### Resumen

Existe una constante migración de la dependencia de mediciones de propiedades físicas tales como índice de refracción y densidad hacia métodos de análisis elemental de trazas en la identificación de vidrios como evidencia forense. Numerosas técnicas espectroscópicas, radioquímicas, y de espectrometría de masa han sido aplicadas al análisis multielemental de pequeños trozos de vidrio. Esta revisión presenta algunos de los métodos más comúnmente empleados junto con sus ventajas y limitaciones.

### Abstract

At identifying glass as forensic evidence, there is a continued move away from dependence on physical properties measured, such as index of refraction and density, towards methods of elemental analysis of its traces. Several spectroscopic, radiochemical and mass spectrometry techniques have been applied for multielemental analysis of small samples of glass. This review shows some of the most commonly used methods, as well as their advantages and limitations.

### 1. Introducción

Fragmentos de vidrio encontrados en escenas de crimen, tales como robos con allanamiento de morada, accidentes de tránsito «choque y fuga», y el vandalismo constituyen evidencia forense en investigaciones criminales. Estos pequeños fragmentos, también conocidos como muestras de control, se pueden comparar con los recuperados del cuerpo de la víctima y/o en las pertenencias del sospechoso y de determinarse un origen común, pueden involucrar al sospechoso de tal crimen. Por ello, es importante que el método de análisis elegido sea capaz de manipular trozos pequeños de muestra, proporcionando a la vez confianza en los resultados. Los objetivos del análisis de vidrio con motivos forenses son los siguientes: [1]

- Clasificación por categorías, por ejemplo: vidrio de ventana o vidrio de envase. Este proceso es especialmente importante

cuando no hay muestra de control, y el conocimiento del tipo de vidrio podría ayudar a los investigadores a enfocar su búsqueda hacia una muestra apropiada de control.

- Comparación, para determinar si los dos grupos de fragmentos de vidrio, el de la muestra de control y de la muestra recuperada del sospechoso, «podrían tener» un origen común.

El vidrio se define como un producto amorfo de fusión el cual ha sido enfriado adquiriendo una condición rígida sin cristalización. El componente principal del vidrio es sílice la cual se encuentra principalmente en la arena. La sílice ( $\text{SiO}_2$ ) se funde a temperaturas muy elevadas ( $>1700^\circ\text{C}$ ) y mientras que se puede convertir en un tipo de vidrio especializado para aplicaciones en donde se requiere resistencia a las temperaturas altas, otros componentes o aditivos son agregados para simplificar el proceso. Se incluye soda (carbonato de sodio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) en la mezcla para reducir la temperatura de fusión. Se agrega cal (óxido de calcio,  $\text{CaO}$ ) o dolomita (óxido del magnesio,  $\text{MgO}$ ) como estabilizadores para conseguir una mejor durabilidad química. Ingredientes adicionales tales como plomo y bórax imparten ciertas propiedades físicas [2]. La mayoría de los fabricantes de vidrio confían en una fuente constante de vidrio reciclado, conocida como «cullet,» para suplir las materias primas y prolongar la vida del horno debido a que el cullet se funde a una temperatura más baja. Aparte, el cullet también agrega una cierta heterogeneidad como contaminación de trazas lo cual constituye un efecto ideal para el científico forense porque introduce contraste adicional entre los lotes que se originan en la misma planta [3].

En la mayoría de los casos, el vidrio tiene una composición específica de soda y cal. El cuadro 1 muestra la composición típica de un vidrio de tipo soda-lima (National Institute of Standards and Technology –NIST– Standard Reference Material –SRM– 621). Las características de estos cristales los hacen convenientes para una amplia gama de usos como vidrio para envases, vidrio para placa («flotación», es el nombre del proceso para la fabricación de la mayoría del vidrio de placa), vidrio de ventana de automóviles (también hecha por el proceso de flotación), vidrio para faros de vehículos (borosilicatos) y el vidrio de mesa (incluyendo el cristal: vidrio al plomo) [3].

Cuadro 1. Composición del vidrio soda-cal (NIST SRM 621)

Componente	Porcentaje en peso (%)
SiO <sub>2</sub>	71.13
Na <sub>2</sub> O	12.74
CaO	10.71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.76
K <sub>2</sub> O	2.01
MgO	0.27
SO <sub>3</sub>	0.13
BaO	0.12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.040
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.030
TiO <sub>2</sub>	0.014
ZrO <sub>2</sub>	0.007

Una gama de técnicas está disponible para la examinación forense del vidrio. Inicialmente se solía buscar una correspondencia física entre los fragmentos a analizar, lo cual es complicado ya que requiere que los bordes encajen perfectamente, factor que es difícil de encontrar en casos reales [4]. Seguidamente, propiedades físicas tales como color, grosor, índice de refracción y densidad son examinadas.

Por muchos años, el índice de refracción (RI) ha sido la técnica más comúnmente utilizada. Sin embargo, las mejoras tecnológicas en el proceso de fabricación del vidrio han ocasionado menor variabilidad en las propiedades físicas y ópticas entre los fabricantes y diversas plantas del mismo fabricante, reduciendo el poder informativo de esta técnica [5]. Otra consecuencia de la mejora en el control de calidad de las cantidades de componentes requeridos al momento de la fabricación del vidrio es la mínima variación entre las concentraciones de los elementos principales, es decir, silicio, magnesio, sodio, calcio, y aluminio. Este factor es absolutamente significativo para el científico forense. Consecuentemente, el análisis de las impurezas presentes en trazas dentro de las materias primas emerge como una trayectoria útil para la discriminación, lo cual se ve reflejado en el aumento del número de investigaciones que vienen utilizando el análisis elemental para la examinación rutinaria del vidrio como evidencia criminalística [6].

## 2. Métodos de Análisis Elemental

Hay muchos métodos disponibles para el análisis elemental; sin embargo, algunos de ellos son más convenientes que otros en lo que es el análisis de muestras de vidrio. El cuadro 2 presenta algunos de los factores más importantes que el analista debe considerar cuando elige una técnica analítica [7]. Este artículo presentará algunas de estas técnicas con respecto a su uso y contribución al análisis forense del vidrio.

Cuadro 2. Factores importantes a considerar al elegir un método analítico

Factores a considerar
Destrucción de la muestra
Confidencia en la identificación
Exactitud
Precisión
Tiempo empleado en el análisis
Facilidad de preparación de la muestra
Requisitos de tamaño de muestra
Costo de la instrumentación y de la operación
Requisitos de experiencia del operador
Rango de concentración lineal
Facilidad de controlar efectos de matriz e interferencias
Entendimiento y control de posibles fuentes de error

## 2.1 Espectroscopía Atómica

La absorción atómica (AA) y la emisión atómica (EA) son dos tipos de espectroscopías atómicas que se han aplicado al análisis forense de muestras de vidrio [3, 7]. Estas técnicas derivan información analítica de las regiones ultravioletas, visibles e infrarrojas del espectro electromagnético.

En la AA, la absorción de la radiación está acompañada de la excitación del analito, es decir, la energía luminosa se absorbe cuando un átomo en estado basal se eleva a un estado excitado. La radiación puede ser absorbida por el analito produciendo un haz de radiación transmitida (disminuida) tal como lo indica la figura 1 (a). Para que la absorción ocurra, la frecuencia de la radiación incidente debe corresponder a la diferencia de energía, E1 o E2, entre los dos estados implicados en la transición (b); el espectro de absorción es mostrado (c) [8]. Si se mide la cantidad de radiación absorbida, es posible obtener una determinación cuantitativa de la cantidad presente del analito. El uso de fuentes especiales de radiación y la selección cuidadosa de la longitud de onda permiten la determinación cuantitativa específica de elementos individuales en presencia de otros.

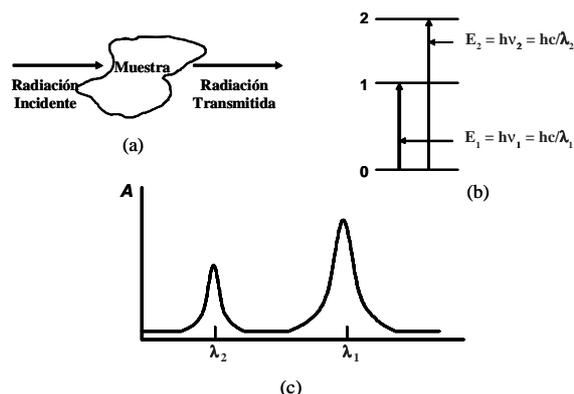
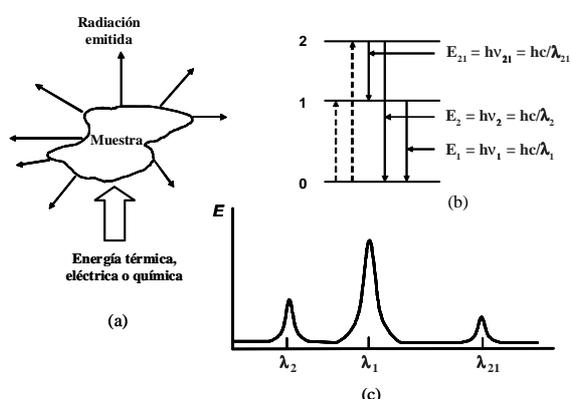


Figura 1. Métodos de absorción atómica

El proceso por el cual la muestra se convierte en un vapor atómico se denomina atomización. En absorción atómica, la atomización por llama AA es simple de utilizar, relativamente de bajo costo, y proporciona un rendimiento excepcional en el análisis de una pequeña número de elementos [3]. La sensibilidad de esta técnica está en el rango de ppb, con buena precisión y exactitud. Esto resulta en un requerimiento mínimo de muestra para el análisis, generalmente 100 µg o menos [7]. Además, el equipo se encuentra disponible en muchos laboratorios de ciencia forense que realicen análisis balístico. A pesar de todas estas características, la necesidad de una lámpara diferente para cada elemento, el número limitado de elementos que pueden ser analizados, la destrucción y preparación tediosa de la muestra, y su sensibilidad relativamente baja hace que esta técnica sea poco flexible o exige mucho tiempo de preparación para el trabajo forense. Hay procedimientos analíticos para la medición elemental de

magnesio, manganeso, hierro, cromo, sodio y arsénico en muestras de vidrio por AA [3, 7, 9].

En EA, la muestra es expuesta a una irradiación eléctrica, química o termal, para excitar los átomos a estados electrónicos más energéticos, ver figura 2 (a). Las especies excitadas (átomos o iones) vuelven a una configuración más estable, o al estado basal, emitiendo energía luminosa con una longitud de onda específica (figura 2b). La fuente de energía puede ser un arco eléctrico, una llama, o más recientemente, un plasma. El espectro de emisión (figura 2c) se puede utilizar como característica única para la identificación cualitativa del elemento. Para un análisis cuantitativo, se mide la intensidad de luz emitida en la longitud de onda del elemento a determinar. La intensidad de la emisión en esta longitud de onda aumentará proporcionalmente con el número de átomos del elemento presente [8].



Se han aplicado tres tipos de fuentes para el análisis forense de vidrio por espectroscopía de EA: chispa, plasma acoplado inductivamente (ICP) y láseres. Usando la fuente de chispa, los niveles de Al, Ba, Ca, Fe, Mg, y Mn han sido determinados en muestras de vidrio que pesaban aproximadamente 1mg [10].

El desarrollo del plasma acoplado inductivamente ICP representa un avance significativo en el uso de la espectroscopía de la emisión. En esta técnica, una descarga eléctrica que proviene de una bobina Tesla se inicia en la corriente de un gas inerte, generalmente argón. Los iones resultantes y sus electrones asociados interactúan entonces con un campo magnético oscilante. Esta interacción hace que los iones y electrones se muevan en trayectorias anulares cerradas. La descarga estable que resulta, o el plasma, alcanza temperaturas de hasta 10, 000 K. La antorcha básica del ICP consiste en tres tubos concéntricos del cuarzo a través de los cuales fluyen corrientes de argón (Figura 3). La muestra se introduce dentro del plasma por el tubo interno, un flujo tangencial de argón de 0.3 a 1.5 L/min se introduce a través del tubo de cuarzo central. El tubo externo se utiliza para aislar térmicamente el plasma caliente de los componentes externos de la antorcha. Mientras que los iones y los átomos presentes en la muestra entran en zonas de menor temperatura dentro del plasma y saltan a estados excitados más bajos, emiten luz de longitud de onda característica de los

elementos presentes en la muestra [3]. Las muestras de vidrio pueden ser introducidas en el plasma ya sea por disolución y nebulización o por muestreo directo de sólido.

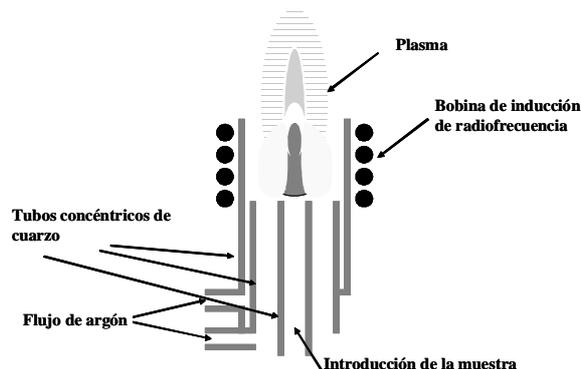


Figura 3. Típica fuente de plasma acoplado inductivamente

Los métodos iniciales de ICP-EA para el análisis de vidrio fueron diseñados con el objetivo de clasificación. En 1981, un método analítico fue desarrollado para determinar la concentración de Mn, Fe, Mg, Al, Ba y, junto con mediciones del índice de refracción, se logró la identificación correcta en 91% de los casos [11]. Durante los años siguientes, se determinaron concentraciones de elementos adicionales. El protocolo más ampliamente utilizado por los laboratorios forenses fue desarrollado determinando las concentraciones de 10 elementos (Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Ti, Sr, y Zr) con buena precisión en fragmentos muy pequeños (en el orden de mg) [12, 13].

ICP-EA también ha sido utilizado por la «Food and Drug Administration Laboratories (FDA)» en los Estados Unidos para asociar los envases de alimentos de bebés con las fábricas en las cuales fueron hechos. Denuncias de padres que afirmaban haber encontrado trozos de vidrio dentro de los envases con comida para bebé motivaron esta investigación que fue muy sonada en los EE.UU. [14]. Los resultados de la investigación de 89 envases de comida para bebé proveniente de cinco fábricas de envases no mostraron una variación sustancial en la concentración de los componentes principales. Sin embargo, según las concentraciones de elementos presentes en cantidades menores a «trazas» de Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Na, Sr, Ti y Mn, se pudieron diferenciar los envases de acuerdo a los fabricantes. Los investigadores encontraron que los trozos de vidrio encontrados dentro de los envases provenían de un mismo producto y tenían composición distinta al vidrio utilizado en los envases, indicando con ello que la denuncia era fraudulenta.

Los experimentos descritos fueron realizados por medio de disolución; lo cual es una limitación porque hay destrucción de la muestra, y la preparación consume mucho tiempo comparado con otros métodos. Otra desventaja es que la instrumentación de ICP-EA es costosa y requiere un entrenamiento extenso del operador, razón por la que solamente se ha empleado en un número limitado de casos forenses.

Una alternativa a la disolución es el muestreo directo de sólido. La ablación por láser ICP-EA tiene la clara ventaja de proveer un análisis localizado con poco o nada de preparación de la muestra. Más de esta técnica de introducción será discutida en la sección de espectroscopía de masas inorgánicas. Existe un estudio de ICP-EA acerca de los efectos de los parámetros del láser en la cantidad de vidrio removida por ablación para diversos tipos de láser junto con las figuras de mérito [15, 16].

Otra de las técnicas de AE con muestreo directo de sólido es la espectroscopía de ruptura inducida por láser (siglas en inglés: LIBS). En esta técnica, un láser de alta energía (kJ) y corta duración (ns) es enfocado en la superficie de la muestra. Cuando esto sucede, la temperatura aumenta inmediatamente más allá de la temperatura de vaporización. Esto hace que la superficie afectada alcance temperaturas y presiones críticas creando una ruptura o estallido en la superficie. Un plasma muy energético, rico en electrones, átomos e iones, se forma sobre la superficie con una evolución temporal característica. Mientras que el plasma decae y se enfría, se pueden observar y analizar características espectrales propias de los elementos presentes en la muestra [17].

LIBS exhibe características atractivas que lo distinguen de técnicas espectroscópicas convencionales. Por ejemplo, no se necesita preparación de la muestra, y cualquier tipo de muestra puede ser analizada: sólidos, líquidos, aerosoles, o gases. Es posible el análisis elemental simultáneo con límites de detección adecuados. Utilizando óptica convencional y fibra óptica, el análisis por LIBS se pueden también realizar a gran distancia, técnica conocida como análisis remoto. A pesar de estas ventajas impresionantes, la técnica está limitada por su pobre precisión (5-10%), límites de detección (relativo a técnicas convencionales), dificultad para obtener estándares convenientes, interferencias de fondo y de espectro (esta última debido a la baja resolución de algunos equipos) [18]. De todos modos, LIBS cuenta con el potencial para convertirse en una técnica atractiva para el análisis forense de vidrio a pesar de no proporcionar concentraciones absolutas. LIBS aun no es una técnica de análisis rutinario en los laboratorios forenses. Sin embargo, existen publicaciones acerca de su uso junto con el índice de refracción, utilizando solo concentraciones relativas de los elementos presentes [19]. Otra de las propuestas consiste en el uso del espectro de LIBS como una «huella digital» de la muestra junto con métodos estadísticos de correlación [20].

### 3. Métodos de Rayos X

La radiación de rayos X se forma cuando los electrones internos de un átomo son desplazados por (i) un haz de electrones de alta energía, (ii) un haz primario de rayos X, y (iii) una fuente radioactiva cuyo proceso de desintegración da lugar a una emisión de rayos X. Cuando esto sucede, los electrones en los estados de energía más alto se relajan al estado de energía del electrón que fue originalmente desplazado. La diferencia en energía entre los dos

estados electrónicos se emite como rayos X. Dado que el electrón desplazado ha dejado vacante otro «sitio» electrónico, electrones en estados electrónicos más altos se desplazan o localizan en estos estados de baja energía. Este tipo de efecto dominó provoca que un elemento emita rayos X de diferente energía y longitud de onda. En el método de fluorescencia de rayos X (XRF) la excitación se produce normalmente por irradiación de la muestra con el haz de rayos X de un tubo de rayos X o una fuente radiactiva. En estas condiciones, los elementos de la muestra son excitados por absorción del haz primario y emiten sus propios rayos X fluorescentes característicos [21].

La instrumentación para detectar la emisión se puede clasificar de acuerdo a la manera en la cual se recogen y exhiben los datos. Los métodos más utilizados en este tipo de análisis son los dispersivos de longitud de onda y los dispersivos de energía. El primero clasifica las emisiones de rayos X de acuerdo a sus longitudes de onda usando un monocromador cristalino. El segundo traduce la emisión a cantidades de energía utilizando componentes electrónicos (discriminadores de energía). Véase la Figura 4 para un diagrama de la geometría de los componentes del detector en los instrumentos dispersivos de energía [3].

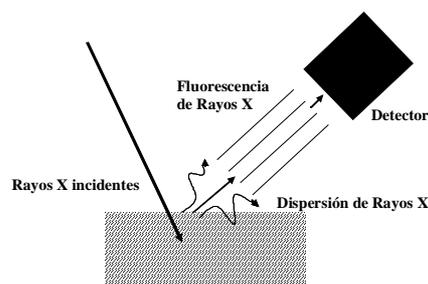


Figura 4. Geometría típica del detector de fluorescencia de rayos X

La ventaja más significativa de la fluorescencia de rayos X es la no destrucción de la muestra. Además, los espectros son relativamente simples de comprender, existe poca interferencia espectral, muestras relativamente pequeñas se pueden analizar y la posibilidad de análisis elemental la convierten en una técnica rápida y conveniente para las muestras forenses. Las desventajas principales es que estos métodos no son tan sensibles como los ópticos. Aparte, se necesitan estándares para cada tipo de matriz para obtener resultados cuantitativos exactos. En realidad, el análisis forense cuantitativo de muestras de vidrio se limita al análisis de la proporción en el contenido entre algunos elementos, en lugar de la medición de concentraciones absolutas. Muestras muy pequeñas y de forma irregular no son favorables a este tipo de análisis. La preparación de la muestra implica el encajar los fragmentos de vidrio en una resina plástica y después el pulir la superficie hasta que sea plana. La superficie está cubierta generalmente con una capa de carbón, y se toman fragmentos de muestreo de diversos puntos.

El uso amplio de los instrumentos dispersivos de energía en el campo forense los ha convertido en instrumentos bien recibidos

por los laboratorios forenses. Numerosos estudios de discriminación y clasificación de fragmentos de vidrio basados en métodos de rayos X y comparaciones directas con otras técnicas de análisis elemental se han divulgado en la literatura. Por ejemplo, hace 20 años, se publicó el uso de la microscopía de barrido electrónico (SEM) junto con un espectrómetro de dispersión de energía para la discriminación de las muestras de vidrio [22]. En este estudio, 81 muestras, indistinguibles por índice de refracción y densidad, fueron eficientemente distinguibles (discriminación correcta ~97.5%) utilizando concentraciones de calcio y las proporciones de concentración de Ca respecto a los elementos, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr, y Zr. Un método similar fue divulgado más adelante con resultados similares pero utilizando las proporciones entre Na/Mg, Na/Al, Mg/Al, Ca/Na, y Ca/K [23]. También se ha estudiado la capacidad de estandarizar las proporciones de área de los picos de diversos instrumentos de XRF, de modo que los datos recogidos por los diversos instrumentos pudieran ser relacionados y comparados [24].

La fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) es una técnica moderna para la determinación de ultra-trazas de elementos en varios tipos de muestras. En XRF, el haz de rayos X irradia a los analitos en altos ángulos de incidencia (~45°), y penetran profundamente (varios cientos de micrómetros) en la muestra. Consecuentemente, rayos X fluorescentes y dispersados se emiten de la muestra. Por otro lado, la técnica de TXRF utiliza un haz primario con un ángulo muy bajo (<0.1°) tales que los rayos X se reflejan sobre la superficie y penetran solamente la parte superior de la superficie (~10 Angstroms) lo cual reduce la dispersión y mejora el cociente de la señal sobre ruido. Los componentes básicos del instrumento son muy similares a XRF (véase la figura 5 que muestra un diagrama de la geometría de los componentes del detector de TXRF). Sin embargo, la preparación de muestra, análisis de datos y funcionamiento del detector son más similares a los métodos ópticos tales como técnicas atómicas de espectroscopía [25].

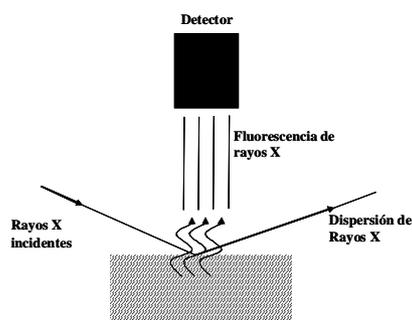


Figura 4. Geometría típica del detector de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)

TXRF ha sido aplicado al análisis elemental de trazas de pequeñas muestras de vidrio. Se alcanzó una identificación eficaz de 23 fragmentos de vidrio al comparar cinco proporciones entre elementos, Ti/Sr, Mn/Sr, Zn/Sr, Rb/Sr y Pb/Sr, calculados de espectros de XRF [26].

Otra técnica, relativamente nueva, para este tipo de análisis es la Fluorescencia de Rayos X con Radiación de Sincrotrón (SR-XRF). La Radiación Sincrotrón (SR) es producida por electrones o positrones relativistas que viajan en órbitas curvas dentro de un campo magnético y es emitida en dirección tangencial a la órbita de la partícula. SR-XRF utiliza rayos X monocromáticos como fuente de excitación. Su alta sensibilidad y tamaño pequeño de haz proporciona un análisis no destructivo de elementos presentes en trazas en muestras muy pequeñas, tales como los fragmentos de vidrio. Esta técnica ha sido aplicada con éxito a la discriminación de vidrio utilizando datos cuantitativos de 6 elementos: Ca, Fe, Sr, Zr, Ba y Ce [27].

#### 4. Espectrometría de masas de compuestos inorgánicos.

ICP-MS es una técnica que combina una fuente de plasma acoplada inductivamente con un espectrómetro de masas. El espectrómetro de masas se encarga de separar los iones introducidos por el ICP según su relación masa/carga (m/z). ICP-MS combina la capacidad multielemental y la amplia gama dinámica de la emisión de ICP con la sensibilidad y habilidad cuantitativa de análisis de isótopos de la espectrometría de masas. Típicamente, las muestras son introducidas en el ICP-MS aspirando una solución de la muestra. A menudo, las muestras líquidas requieren poca preparación, pero sin un accesorio sólido del muestreo, las muestras sólidas necesitan ser disueltas. Este proceso toma bastante tiempo y requiere a menudo el uso de reactivos de disolución ácida y de aparatos adicionales de preparación de la muestra.

El primer reporte del uso de ICP-MS para el análisis de muestras de vidrio forense fue hecho en 1990 [6]. Siete cristales, indistinguibles por RI, fueron estadísticamente discriminadas al 85-90%. Estas muestras eran muy pequeñas (~500µg) y fueron analizadas con límites de detección debajo de 0.1ng mL<sup>-1</sup>. Más adelante se presentó una investigación más extensa del análisis de vidrio con ICP-MS [28]. Se compararon métodos de digestión de muestra y se determinaron 62 elementos en una gama de muestras de vidrio. La diferenciación acertada de vidrios de similar RI fue lograda comparando las concentraciones y las proporciones de elementos (tales como Sr/Ba). En este último método, las muestras no necesitaron ser pesadas, simplificando de tal modo el procedimiento. También fue demostrado que la precisión de ICP-MS (RSD < 3.9%) en determinaciones de concentración de elementos presentes en trazas es suficiente para proporcionar una adecuada discriminación. Hoy en día, hay numerosos estudios que utilizan ICP-MS para el análisis de vidrio incluyendo métodos y validaciones entre laboratorios [3].

La incorporación de la ablación por láser al ICP-MS, conocido como LA-ICPMS, ha simplificado grandemente el análisis de las muestras de vidrio. Las ventajas de esta técnica incluyen la preparación mínima de la muestra, análisis multi-elemental, mayor sensibilidad y mejores límites de detección que técnicas

convencionales de absorción y emisión, velocidad del análisis, y destrucción y contaminación mínimas de la muestra. Sin embargo, a pesar de su alta sensibilidad relativa, esta técnica es muy costosa, lo hace imposible su uso en muchos laboratorios forenses. Otra limitación es su dependencia de la matriz: los parámetros del láser cambian dependiendo de la matriz. Por otra parte, la cuantificación es menos directa que con el análisis de la solución debido a la carencia de los estándares sólidos de calibración, particularmente estándares matriz-específicos. La ablación por láser es también susceptible al fraccionamiento elemental, el cual es un proceso dinámico que incluye los efectos de la ablación, muestreo, transporte y de la ionización, y se define como productor de productos de ablación que no son estequiométricamente representativos de la composición de la muestra [4].

Mientras que el muestreo directo de sólidos de materiales por la ablación del láser ha aumentado su popularidad como método analítico, sólo pocos estudios se han publicado describiendo su uso en el análisis forense del vidrio. La investigación reciente se enfoca en el uso de LA-ICP-MS, comparándolo con LIBS y otras técnicas para la discriminación de los fragmentos de vidrio [19, 29]. Tales estudios han sido especialmente importantes en establecer un marco estadístico para interpretar el vidrio como evidencia forense. Existe ya un método válido para el este tipo de análisis, utilizando un menú elemental que abarca 10 elementos: potasio (K), titanio (Ti), manganeso (Mn), rubidio (Rb), estroncio (Sr), circonio (Zr), bario (Ba), lantano (La), cerio (Ce) y plomo (Pb). Se demostró que este método validado se puede utilizar para fragmentos de vidrio de tamaños tan pequeños como 1 mm<sup>2</sup> con LODs en el orden de µg g<sup>-1</sup>, y con una precisión y exactitud <10% para la mayor parte de los elementos estudiados [30]. Las

investigaciones actuales sugieren que LA-ICP-MS ofrece una gran promesa para la comparación rápida y exacta de muestras pequeñas de una manera no destructiva. A pesar de su costo relativamente alto, LA-ICP-MS se debe cuidadosa considerar en los laboratorios en donde el análisis elemental rutinario de fragmentos de vidrio esté contemplado.

## 5. Conclusiones

En la actualidad se encuentran disponibles un número de técnicas analíticas para el eficiente análisis elemental de los fragmentos de vidrio con propósitos forenses. El cuadro 3 resume las características de algunas de las técnicas descritas en esta revisión. Cada una de ellas tiene sus ventajas y limitaciones particulares y todas han encontrado uso en laboratorios forenses.

Cuadro 3. Características instrumentales de los métodos disponibles para el análisis elemental del vidrio.

Características	AA	XRF	ICP-AES	ICP-MS	LA-ICP-MS	LIBS
Límites de detección (ppm)	1	100	0.1-1	< 1	< 1	10-50
Penetración de la muestra	-	100	-	-	80	50-100
Análisis multielemental	No	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Destrucción de la muestra	Sí	No	Sí	Sí	No	No
Preparación de muestra	Sí	Sí (bajo)	Sí	Sí	No	No
Costo	Bajo	Moderado	Moderado	Alto	Muy alto	Bajo
Facilidad de uso	Fácil	Intermedio	Intermedio	Difícil	Difícil	Fácil
Aplicación forense (vidrios)	Adecuada	Bueno	Bueno	Muy bueno	Excelente	Bueno

La elección final de un método instrumental para el análisis elemental rutinario del vidrio se debe basar en el funcionamiento (límites de detección, precisión, exactitud, velocidad del análisis), tamaño, forma y destrucción de la muestra, aplicación en otras áreas de evidencia criminal y, por último, pero no por ello menos importante, el presupuesto con el que se cuenta.

## 6. Referencias

- Zadora, G. J. *Chemometrics (in press)* 2007; Published Online: 29 Mar 2007
- Copley, G. J. In *Forensic Examination of Glass and Paint*; Caddy, B.; Ed.; Taylor & Francis: London, **2001**; pp 27-46.
- Almirall, J. R. In *Forensic Examination of Glass and Paint*; Caddy, B.; Ed.; Taylor & Francis: London, **2001**; pp 65-83.
- Trejos, T.; Montero, S.; Almirall, J. R. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 376, 1255-1264.
- Koons, R.; Buscaglia, J. *Forensic Sci. Commun.* **2001**, 3, 1.
- Zurhaar, A.; Mullings, L. J. *Anal. At. Spectrom.* **1990**, 5, 611-617.
- Buscaglia, J. *Analytica Chimica Acta* **1994**, 288, 17-24.
- Ingle, J.D.; Crouch, S.R. *Spectrochemical Analysis*, Prentice Hall: New Jersey, **1988**, pp 19-20.
- Hughes, J. C.; Catterick, T.; Southard, G. *Forensic Science* **1976**, 3, 217-227.
- Blacklock, E. C.; Rogers, A.; Wall, C.; Wheals, B. B. *Forensic Science* **1976**, 2, 121-130.
- Hickman, D. A. *Forensic Science International* **1981**, 17, 265-281.
- Koons, R.; Fiedler, C.; Rawalt, R. J. *Forensic Sci.* **1988**, 33, 49-67.
- Koons, R.; Peters, C. Rebbert, P. *J. Anal. At. Spectrom.* **1991**, 6, 451-456.
- Wolnik, K. L.; Gaston, C. M.; Fricke, F. L. *J. Anal. At. Spectrom.* **1989**, 4, 27-31.
- Ducieux-Zappa, M.; Mermet, J. M. *Spectrochim. Acta Part B*, **1996**, 51, 321-332.
- Ducieux-Zappa, M.; Mermet, J. M. *Spectrochim. Acta Part B*, **1996**, 51, 333-341.
- Lee, W. B.; Wu, J.; Lee, Y. I.; Sneddon, J. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2004**, 39, 27-97
- Cremers, F.L.; Radziemski, L. J. In *Láser-Induced Breakdown Spectroscopy*; Miziolek, A.; Palleschi, V.; Schechter, I. Ed.; Cambridge University Press: New York, **2006**; pp 20-23.
- Bridge, C. M.; Powell, J.; Steele, K.L.; Williams, M.; MacInnis, J.M.; Sigman, M. *Appl. Spectrosc.* **2006**, 60, 1181-1187.
- Almirall, J.R.; Umpierrez, S.; Castro, W.; Gornushkin, I.; Winefordner, J. *Proceedings of SPIE*, **2005**, 5778, 657-666.
- Jenkin, R.; In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers, R.A.; Ed.; John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2000**; pp. 13269-13288
- Reeve, B.; Mathiesen, J.; Fong W.; *J. Forensic Sci.* **1976**, 21, 291-306.
- Andrasko, J.; Maehly, A.; *J. Forensic Sci.* **1978**, 22, 250-262.
- Howden, C.; Dudley, R.; Smalldon, K.; *X-Ray Spectrometry*, **1977**, 10, 98-102.
- Klockenkamper, R.; Knoth, J.; Prange, A.; Schwenke, H.; *Analytical Chemistry*, **1992**, 64, 1115A-1121A.
- Nishiwaki, Y.; Shimoyama, M.; Nakanishi, T.; Ninomiya, T.; Nakai, I.; *Analytical Sciences*, **2006**, 10, 1297-1300.
- Susuki, Y.; Kasamtsu, M.; Susuki, S.; Nakanishi, T.; Takatsu, M.; Muratsu, S.; Shimoda, O.; Watanabe, S.; Nishiwaki, Y.; Miyamoto, N.; *Analytical Sciences*, **2005**, 21, 855-859.
- Parouchais, T.; Warner, I. M.; Palmer, L. T.; and Kobus, H. *J. Forensic Sci.*, **1996**, 41, 351-360.
- Trejos, T.; Almirall, J.; *Anal. Chem.* **2004**, 76, 1236-1242
- Berends-Montero, S. Wiarda, W.; De Joode, P.; Van der Peijl, G.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, 21, 1185-1193.