

**EXTRACCIÓN Y DETECCIÓN DE GASOLINA EN RESIDUOS DE INCENDIO  
PREMEDITADO**

**ANDRÉS LEONARDO NIÑO SOLANO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2015**

**EXTRACCIÓN Y DETECCIÓN DE GASOLINA EN RESIDUOS DE INCENDIO  
PREMEDITADO**

**ANDRÉS LEONARDO NIÑO SOLANO**

**Tesis de grado para optar al título de Químico**

**DIRECTORES:**

**ELENA E. STASHENKO, QUÍMICA, Ph.D.**

**JAIRO R. MARTÍNEZ, QUÍMICO, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2015**

## **Agradecimientos**

A María Antonia, mi madre, quien con gran esfuerzo dedicó gran parte de su tiempo vital para brindarme las mejores enseñanzas y educación.

A la profesora Elena y al profesor Jairo por ser guías y ayudarme a culminar este paso por la UIS. También a todo el personal de CENIVAM por su apoyo.

A Rogerio Saavedra, Camilo Henríquez, Wendy Hernández y Silvia Cárdenas, con quienes compartí los mejores y peores momentos durante estos 7 años y de quien puedo decir con orgullo son GRANDES AMIGOS.

A todo el gran grupo de compañeros con quienes inicié en marzo de 2009 este proceso.

A la MAGIA, esa que volví a ejercer estando en la UIS, que me ha acompañado durante todos estos años y que me ha permitido conocer personas muy valiosas no solo en el mundo artístico sino en general.

Arte y ciencia espero ser hasta el último día. Alquimia.

Leonardo Niño

## TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>14</b>
<b>1. MARCO REFERENCIAL</b>	<b>16</b>
1.1 Marco teórico	16
1.1.1 Reacción de combustión	16
1.1.2 <i>Arson</i>	17
1.1.3 Caracterización de la fracción de vapor del acelerante	20
1.1.3.1 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas	20
1.1.3.2 Microextracción en fase sólida	22
1.1.3.3 Normas ASTM para análisis de residuos de incendios	23
<b>2. CIENCIOMETRÍA</b>	<b>24</b>
<b>3. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>28</b>
3.1 Materiales y reactivos	28
3.2 Evaporación de la gasolina	28
3.3 Análisis de la fase de vapor	29
3.3.1 Dispositivo de muestreo para residuos sólidos de incendios	29
3.3.2 Extracción de los analitos de la fase de vapor utilizando SPME	30
3.3.3 Análisis cromatográfico, espectrométrico e identificación	32
3.4 Simulación de los incendios	33
3.5 Análisis de los residuos de los incendios	34
<b>4. ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	<b>35</b>
4.1 Extracción de los analitos de la fase de vapor utilizando SPME	35
4.2 Identificación	39
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>62</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>64</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>72</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Triángulo del fuego [1].	16
<b>Figura 2.</b> Estructura de los principales compuestos característicos de gasolinas y su respectivo ion molecular.	19
<b>Figura 3.</b> Esquema general de la fibra para SPME en su respectivo <i>holder</i> [14].	22
<b>Figura 4.</b> Número de documentos publicados sobre <i>arson</i> , por año. Fuente: <i>Scopus (Elsevier)</i> . Periodo de observación: 1990-2014. Fecha de consulta: 23 de junio de 2014. Ecuación de búsqueda: <i>TITLE-ABS-KEY ("arson") AND DOCTYPE (ar)</i> .	24
<b>Figura 5.</b> Número de documentos publicados sobre <i>arson</i> , por área de investigación. Fuente: <i>Scopus (Elsevier)</i> . Periodo de observación: 1990-2014. Fecha de consulta: 23 de junio de 2014. Ecuación de búsqueda: <i>TITLE-ABS-KEY ("arson") AND DOCTYPE (ar)</i> .	25
<b>Figura 6.</b> Configuración de la tapa para el dispositivo de muestreo. Fotografía tomada por el autor, CENIVAM, UIS, septiembre de 2014.	29
<b>Figura 7.</b> Matriz preparada para el diseño y la simulación de los incendios. Fotografía tomada por el autor, CENIVAM, UIS, septiembre de 2014.	30
<b>Figura 8.</b> Montaje experimental para realizar extracción SPME. Fotografía tomada por el autor, CENIVAM, UIS, septiembre de 2014.	31
<b>Figura 9.</b> Cromatógrafo <i>Agilent Technologies 7890A GC System</i> acoplado a un detector selectivo de masas <i>Agilent Technologies MSD 5975C</i> . Fotografía tomada por el autor, CENIVAM, UIS, septiembre de 2014.	32
<b>Figura 10.</b> Incendio de la matriz provocado con gasolina. Fotografía tomada por el autor, CENIVAM, UIS, septiembre de 2014.	34
<b>Figura 11.</b> Residuos de un incendio acelerado con gasolina. Fotografía tomada por el autor, CENIVAM, UIS, septiembre de 2014.	35
<b>Figura 12.</b> Cromatogramas típicos de gasolinas sin evaporar y evaporadas en diferentes porcentajes. Columna DB-WAX ( <i>J &amp; W Scientific, Folsom, CA, EE.UU.</i> ), con dimensiones de 60 m, L. x 0.25 mm, D.I. x 0.25 $\mu\text{m}$ , d <sub>f</sub> . <i>Split</i> 10:1.	38
<b>Figura 13.</b> Fragmentograma de masas de la familia de los C2-alquilbencenos ( <i>m/z</i> 106). El perfil de color azul corresponde a los hidrocarburos aislados de los residuos del incendio provocado con gasolina y el fragmentograma de masas de color negro es de la gasolina sin evaporar.	41
<b>Figura 14.</b> Fragmentograma de masas de la familia de los C3-alquilbencenos ( <i>m/z</i> 120). El perfil de color azul corresponde a los hidrocarburos aislados de los residuos del incendio provocado con gasolina y el fragmentograma de masas de color negro es de la gasolina sin evaporar.	43

**Figura 15.** Fragmentograma de masas de los hidrocarburos de la familia de los C4-alquilbencenos (ion característico en  $m/z$  134). El perfil de color azul corresponde al fragmentograma de masas de los residuos del incendio provocado con gasolina y el fragmentograma de masas de color negro al de la gasolina sin evaporar.

45

**Figura 16.** Fragmentograma de masas del naftaleno (ion característico en  $m/z$  128). El perfil de color azul corresponde al naftaleno aislado de los residuos del incendio acelerado con gasolina y el fragmentograma de masas de color negro al naftaleno aislado de la gasolina sin evaporar.

47

**Figura 17.** Fragmentograma de masas de masas de los C1-naftalenos (ion característico en  $m/z$  142). El perfil de color azul corresponde los compuestos aislados de los residuos del incendio acelerado con gasolina y el fragmentograma de masas de color negro a los hidrocarburos aislados de la gasolina sin evaporar.

48

**Figura 18.** Fragmentograma de masas de la familia de los indanos (ion característico en  $m/z$  117). El perfil de color azul corresponde a los indanos extraídos de los residuos del incendio acelerado con gasolina y el fragmentograma de masas de color negro al de los compuestos de esta familia aislados de la gasolina sin evaporar.

50

**Figura 19.** TIC de la matriz quemada sin acelerante.

52

**Figura 20.** Fragmentogramas de masas de los plásticos quemados sin adicionar gasolina.

54

**Figura 21.** Fragmentogramas de masas de los textiles quemados sin adicionar acelerante.

55

**Figura 22.** Fragmentogramas de masas de la madera y el papel quemados sin adicionar gasolina.

56

**Figura 23.** Fragmentogramas de masas de los plásticos quemados adicionando gasolina.

50

**Figura 24.** Fragmentogramas de masas de los textiles quemados adicionando gasolina.

58

**Figura 25.** Fragmentogramas de masas del papel y la madera quemados adicionando gasolina.

59

**Figura 26.** Análisis de componentes principales para las gasolinas evaporadas y los hidrocarburos aislados de residuos de incendios provocados.

60

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Acelerantes comunes en <i>arson</i> en los EE.UU. Clasificación según la NFPA ( <i>National Fire Protection Association</i> ) [1].	18
<b>Tabla 2.</b> Listado de materiales y reactivos usados durante en el desarrollo del trabajo de grado.	28
<b>Tabla 3.</b> Variables y niveles del diseño de experimentos.	30
<b>Tabla 4.</b> Área cromatográfica total de cada punto del diseño de experimentos.	30
<b>Tabla 5.</b> Coeficiente de variación entre los duplicados de los incendios y el punto duplicado del diseño experimental.	37
<b>Tabla 6.</b> Compuestos de la familia de los C2-alquilbencenos ( <i>m/z</i> 106) aislados e identificados en los residuos de los incendios provocados con gasolina y de la muestra de gasolina evaporada y sin evaporar.	40
<b>Tabla 7.</b> Compuestos de la familia de los C3-alquilbencenos ( <i>m/z</i> 120) aislados e identificados en los residuos de los incendios provocados con gasolina y de la muestra de gasolina evaporada y sin evaporar.	42
<b>Tabla 8.</b> Familia de los C4-alquilbencenos ( <i>m/z</i> 134) aislados e identificados en los residuos de los incendios provocados con gasolina y de la muestra de gasolina evaporada y sin evaporar.	44
<b>Tabla 9.</b> Compuestos pertenecientes a la familia del naftaleno y los C1-naftalenos ( <i>m/z</i> 128 y 142) aislados e identificados en los residuos de los incendios provocados con gasolina y de la muestra de gasolina evaporada y sin evaporar.	46
<b>Tabla 10.</b> Tabla de composición de los compuestos pertenecientes a la familia de los indanos ( <i>m/z</i> 118 y 132) aislados e identificados en los residuos de los incendios provocados con gasolina y de la muestra de gasolina evaporada y sin evaporar.	49

## LISTA DE ANEXOS

<b>Anexo A</b> Corrientes iónicas totales de las gasolinas en diferentes grados de evaporación.	72
<b>Anexo B</b> Corrientes iónicas totales de los incendios simulados y los blancos de la matriz y el dispositivo de muestreo.	77
<b>Anexo C</b> Fragmentogramas de masas del incendio apagado con agua.	83
<b>Anexo D</b> Fragmentograma de masas del incendio apagado con extintor.	87
<b>Anexo E</b> Fragmentogramas de masas de la gasolina sin evaporar.	91
<b>Anexo F</b> Fragmentogramas de masas de la gasolina evaporada hasta el 50%.	95
<b>Anexo G</b> Fragmentogramas de masas de gasolina evaporada hasta el 30%.	99
<b>Anexo H</b> TIC de la extracción SPME del material del sello del dispositivo de muestreo.	103

## ABREVIATURAS, SIGLAS Y ACRÓNIMOS

ACPM	Aceite combustible para motores.
ACS	<i>Activated Charcoal Strips</i> (Tiras de carbón activado).
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedad estadounidense para ensayos y materiales).
CIBIMOL	Centro de Investigación en Biomoléculas.
CROM-MASS	Centro de Cromatografía y Espectrometría de Masas.
<i>e.g.</i>	<i>Exempli gratia</i> (Por ejemplo).
EI	<i>Electron Impact</i> (Impacto de electrones).
EIC	<i>Extracted Ion Chromatogram</i> (Cromatograma de ion extraído).
GC	<i>Gas Chromatography</i> (Cromatografía de gases)
GC-MS	<i>Gas Chromatography- Mass Spectrometry</i> (Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas).
HS-SPM	<i>Headspace-Solid-phase Microextraction</i> (Microextracción en fase sólida en modo espacio de cabeza).
MS	<i>Mass Spectrometry</i> (Espectrometría de masas).
<i>m/z</i>	Relación masa-carga.
PDMS	Poli(dimetilsiloxano).
PDMS/DVB	Poli(dimetilsiloxano)/divinilbenceno.
TIC	<i>Total Ion Current</i> (Corriente iónica total).

## RESUMEN

**TÍTULO:** EXTRACCIÓN Y DETECCIÓN DE GASOLINA EN RESIDUOS DE INCENDIO PREMEDITADO\*

**AUTOR:** Andrés Leonardo Niño Solano\*\*

**PALABRAS CLAVE:** *Arson*, residuos de incendios, SPME, gasolina, acelerante de incendios.

Los incendios premeditados, conocidos en inglés como *arson*, son eventos que generan fuego intenso con una finalidad maliciosa o fraudulenta. Estos incendios implican problemas legales y, debido a esto, son blanco de rigurosas investigaciones forenses. En el estudio de residuos de incendios acelerados con gasolina se monitorean, principalmente, alquilbencenos, naftalenos, indanos, entre otros. Determinar la presencia de estos compuestos es indispensable para revelar el dolo en este tipo de incendios; dicha determinación se dificulta debido a la complejidad de encontrar las trazas del acelerante, aunque se tiene la premisa que no todo el combustible se quema. Para determinar la presencia de acelerante en residuos de incendios premeditados se desarrolló un dispositivo para el muestreo de los residuos sólidos de incendios que, permite, realizar la extracción SPME. Para el análisis de la fracción volátil de gasolina comercial, que se concentró hasta el 10, 30 y 50% en peso por medio de evaporación, se realizó un diseño de experimentos  $3^2$ , para encontrar las mejores condiciones de SPME, se utilizó una fibra de poli(dimetilsiloxano) (PDMS, 100  $\mu\text{m}$ ) (*Supelco*). Las mejores condiciones fueron: temperatura de equilibrio, 60°C, y tiempo de exposición, 15 min. Los compuestos extraídos se caracterizaron por cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas (GC, *Agilent Technologies 7890A GC System*; MSD 5975C) (Palo Alto, California, EE.UU.), en columna polar (DB-WAX: 60 m x 0.25 mm, D.I. x 0.25  $\mu\text{m}$ , di.). Se simularon incendios de una matriz que contenía material que se encuentra comúnmente en habitaciones (madera, papel, ladrillo, textiles, plásticos) y se analizaron los residuos; posteriormente, se compararon los perfiles cromatográficos con los obtenidos para las gasolinas evaporadas; los analitos *target* fueron alquilbencenos, naftalenos e indanos, entre otros. Se determinó la presencia de 22 compuestos *target*, característicos de gasolina, lo que permite indicar que el incendio fue acelerado con este combustible.

\*Proyecto de grado.

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: Dra, Elena Stashenko.

## ABSTRACT

**TITLE:** EXTRACTION AND DETECTION OF GASOLINE INTO ARSON DEBRIS.\*

**AUTHOR:** Andrés Leonardo Niño Solano\*\*

**KEY WORDS:** *Arson*, residues of fires, SPME, gasoline, fire accelerants.

Fires that are caused willfully, better known as *arson*, are events that generate intense fire with a malicious or fraudulent purpose. These fires involve legal problems (economic and social) and, for this reason, they are targeted by rigorous forensic researches. In the study of fires accelerated with gasoline residues are monitored, mainly, alkylbenzenes, naphthalenes, indanes, some alkanes and cycloalkanes. The presence of these compounds is essential to reveal fraud in this type of fire; such determination is difficult due to the complexity of finding traces of the accelerator, although it has been the premise that not all of the fuel is burned. In order to determine the presence of accelerator in arson debris, in this work, a device was developed for the sampling of solid waste from fire, allows, also, the SPME extraction. For the analysis of the volatile fraction of commercial gasoline, which was concentrated to 10, 30, or 50% in weight through evaporation, was developed a design of experiments  $3^2$ , a fiber of poly (dimethylsiloxane) was used to find the best conditions of SPME, (PDMS, 100  $\mu\text{m}$ ) (*Supelco*). Were determined the best conditions: temperature balance, 60° C, and exposure time, 15 min. The extracted compounds are characterized by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC, *Agilent Technologies 7890A GC System; MSD 5975C*) (Palo Alto, California, USA), in polar column (DB-WAX: 60 m x 0.25 mm, I.D. x 0.25  $\mu\text{m}$ , dr.).

Were simulated fires in an array containing material that is commonly found in rooms (wood, paper, cardboard, brick, textiles, plastics) and their residues were analyzed; subsequently, the chromatographic profiles were compared with those obtained from evaporated gasoline; the analytes *target* were alkylbenzenes, naphthalenes, and indanes, among others.

It was determined the presence of 22 target compounds, characteristic of gasoline, allowing indicate that the fire was accelerated with this fuel.

\* Project to degree

## INTRODUCCIÓN

Los incendios premeditados, conocidos en inglés como *arson*, son eventos donde se genera fuego con una finalidad maliciosa o fraudulenta. Estos incendios implican problemas legales (económicos y sociales) y, debido a esto, son blanco de rigurosas investigaciones. La forma común de iniciar y acelerar estos incendios es utilizando gasolina, *thinner*, ACPM, alcoholes, entre otras sustancias inflamables [1].

En una escena de un incendio, es difícil obtener las pruebas necesarias para confirmar que fue premeditado, debido a que la evaporación del posible iniciador (evidencia), deja únicamente una fracción a nivel de trazas, que puede llegar a confundirse con la señal de fondo del equipo de análisis. *Arson* es uno de los problemas más comunes y serios que afrontan las ciencias forenses, debido a la dificultad para determinar la culpabilidad de alguien en el acto premeditado de incinerar una propiedad [1-3].

La investigación sobre los daños causados por el fuego, es uno de los retos más desafiantes para las ciencias forenses. En el periodo de 2007 y 2011, los incendios fueron la causa de la pérdida de más de 2500 vidas humanas y alrededor de 7 billones ( $7 \times 10^9$ ) de dólares, en EE.UU. De lo anterior, más de 400 muertes y 1.3 billones de dólares, fueron a causa de *arson* [2-3].

Uno de los problemas más comunes en los institutos encargados de realizar investigaciones sobre incendios, es la dificultad para determinar, por parte de los investigadores forenses, el dolo en un incidente, que acarrea pérdidas económicas, sociales, humanas, entre otras [2-4].

Debido a que el único rastro de acelerantes, en los residuos de *arson*, se encuentra a nivel de trazas, es necesario utilizar técnicas analíticas de alta sensibilidad. En este estudio, se combinaron procedimientos y técnicas que

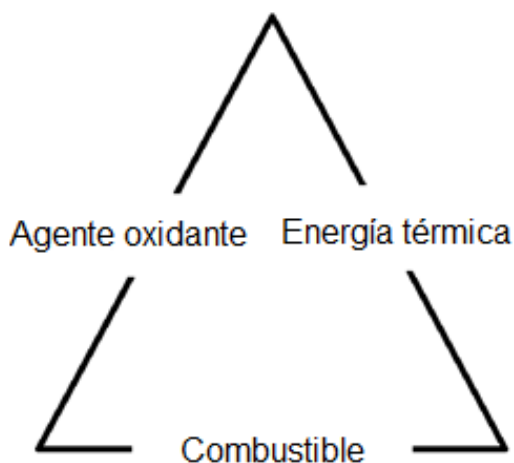
permitieron obtener resultados confiables para, de esta manera, evitar los falsos positivos o negativos; se utilizó la gasolina como acelerante, que se sometió también a diferentes grados de evaporación. Posteriormente, con una fibra de SPME recubierta con poli(dimetilsiloxano) (PDMS), se realizó la extracción de los compuestos de alta y mediana volatilidad de la gasolina evaporada, y de los residuos de los incendios que se simularon. Las condiciones de extracción fueron: temperatura de equilibrio térmico, 60°C, y tiempo de exposición de la fibra, 15 min. Para la extracción, se implementó un dispositivo de muestreo, para residuos sólidos de incendios, que se desarrolló en este trabajo. Finalmente, se realizó el análisis, por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), de los compuestos extraídos, y se determinó la presencia de compuestos característicos de las gasolinas, en los residuos de los incendios provocados y acelerados con dicho combustible.

## 1. MARCO REFERENCIAL

### 1.1 Marco teórico

**1.1.1 Reacción de combustión.** Cuando existe presencia de fuego, se generan, entre otras, reacciones de combustión. Estas reacciones son exotérmicas, *i.e.*, liberan energía en forma de calor o radiación. Esta reacción, para llevarse a cabo, necesita la presencia de los tres componentes del conocido triángulo del fuego (Véase **Figura 1**).

**Figura 1.** Triángulo del fuego [1].



Como se observa en la **Figura 1**, el triángulo del fuego encierra los componentes necesarios para llevar a cabo una combustión, a saber: 1). El agente oxidante que es, en muchos casos, el oxígeno presente en el aire; 2). El combustible o *fuel*, que se puede encontrar en los tres estados de agregación conocidos, aunque los más utilizados son los combustibles orgánicos líquidos derivados del petróleo y 3). El calor (energía térmica) necesario para superar la barrera de activación, proveniente de una acción mecánica, eléctrica, química, biológica o nuclear. Si

alguno de los lados del triángulo falta, no habrá fuego, y este es el principio de los extintores de llamas: tratar de romper uno de los vértices del triángulo [1]. Existen otras teorías que, también, permiten explicar estas reacciones. Una de ellas, es la del tetraedro del fuego, en donde el lado adicional, son las reacciones en cadena (comunes en los incendios), pero el principio es el mismo [1,5].

**1.1.2 Arson.** Es la acción criminal de provocar fuego de alguna propiedad (vehículo, casa, entre otras). El término proviene del latín *arsio* que significa arder. *Arson* genera uno de los escenarios más difíciles para los investigadores forenses, debido a la destrucción, casi total, de la evidencia [1]. Un factor a favor del químico forense es que, al parecer, los “*arsonistas*” consideran más fácil y rápido adicionar acelerante en grandes cantidades, lo que aumenta la probabilidad de encontrar residuos de acelerantes, partiendo de la premisa que no todo el combustible se consume [1,5].

Cuando se habla de *arson*, es necesario usar correctamente el término “acelerante”, que se define como un combustible empleado para iniciar o aumentar la intensidad o la velocidad de propagación del fuego. Los acelerantes, que generalmente se utilizan en *arson*, son combustibles líquidos. Sin embargo, no siempre que se encuentra algún residuo de combustible significa que el incendio fue provocado con dolo, es decir, que la acción se realizó con conocimiento de su ilegalidad. En la **Tabla 1**, se presentan los acelerantes, que según la clasificación de la NFPA, se utilizan frecuentemente en diferentes escenarios de incendios, en los EE.UU [1].

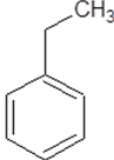
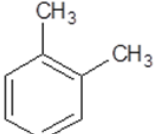
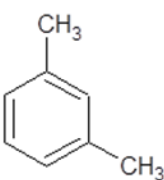
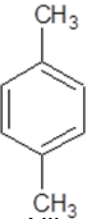
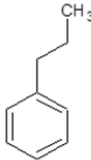
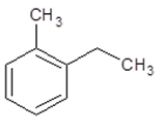
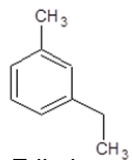
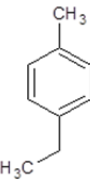
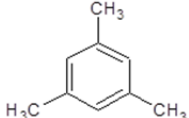
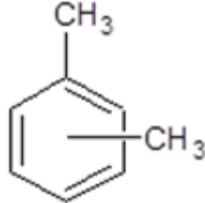
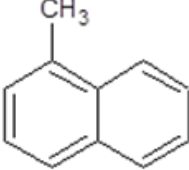
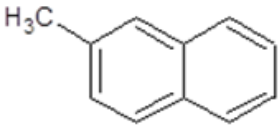
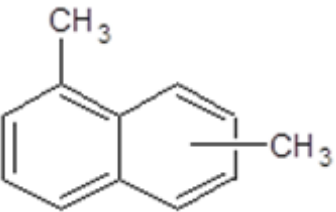
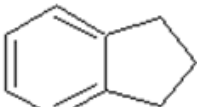
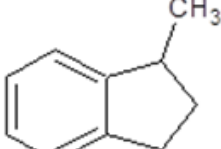
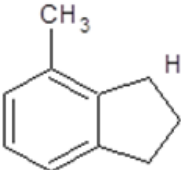
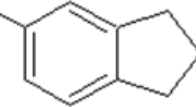
**Tabla 1.** Acelerantes comunes en *arson* en los EE.UU. Clasificación según la NFPA (*National Fire Protection Association*) [1].

<b>Tipo</b>	<b>Ejemplos</b>
<b>Gasolina</b>	-
<b>IA</b>	Éter etílico, pentano
<b>II</b>	Queroseno, <i>thinner</i>
<b>IIIA</b>	Aceites combustibles (ACPM)

La gasolina es un destilado del petróleo, conformado, en gran parte, por hidrocarburos, que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, en su mayoría aromáticos, y que se usa, principalmente, como combustible en la industria automotriz. Su temperatura inicial de ebullición es de 32°C y su temperatura final de ebullición es de 157°C. Actualmente, es el acelerante más utilizado en casos de *arson*, debido a que es fácil de conseguir, transportar y encender [1].

Para determinar la presencia de gasolina en los análisis *arson*, es importante hallar diferentes familias de compuestos, a saber: “Los tres mosqueteros”, *o*-xileno, *p*-xileno, *m*-xileno y etilbenceno; “El castillo”, propilbenceno, 2-etiltolueno, 3-etiltolueno, 4-etiltolueno y 1,3,5-trimetilbenceno; “La banda de los cuatro”, C4-alquilbencenos; “Las dos torres”, 1-metilnaftaleno y 2-metilnaftaleno; “Los cinco dedos” y los “Indanos” [1]. Las estructuras de algunos de los compuestos de las familias típicas de gasolinas, se presentan en la **Figura 2**.

**Figura 2.** Estructura de los principales compuestos característicos de gasolinas y su respectivo ion molecular.

<p><b>A. “Los tres mosqueteros” (<math>m/z</math> 106).</b></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Etilbenceno</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>o-Xileno</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>m-Xileno</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>p-Xileno</p> </div> </div>	<p><b>B. “El castillo” (<math>m/z</math> 120).</b></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Propilbenceno</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>2-Etiltolueno</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>3-Etiltolueno</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>4-Etiltolueno</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>1,3,5-Trimetilbenceno</p> </div> </div>
<p><b>C. “La banda de los cuatro” (<math>m/z</math> 134).</b></p> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">  <p>C2-Alquilbencenos</p> </div>	<p><b>D. “Las dos torres” (<math>m/z</math> 142).</b></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>1-Metilnaftaleno</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>2-Metilnaftaleno</p> </div> </div>
<p><b>E. “Los cinco dedos” (<math>m/z</math> 156).</b></p> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">  <p>Dimetilnaftalenos</p> </div>	<p><b>F. Indanos (<math>m/z</math> 118 y 132).</b></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>Indano</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>1-Metilindano</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>4-Metilindano</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>5-Metilindano</p> </div> </div>

**1.1.2.1 .Caracterización de la fracción de vapor del acelerante.** La cromatografía de gases es una técnica de análisis, ampliamente utilizada, para la separación de una mezcla en cada uno de sus componentes, y acoplada a espectrometría de masas, permite realizar la identificación de los componentes separados [6,7]. Lo anterior es necesario, para poder confirmar la presencia de gasolina en residuos de incendios.

**1.1.2.2 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.** La cromatografía es una técnica empleada en las ciencias forenses como un método presuntivo o de tamizaje. En la cromatografía de gases, después de la volatilización de la muestra, sus componentes se dirigen a la columna cromatográfica en donde se separan, según su constante de distribución (distribución entre la fase móvil y la fase estacionaria). La separación será en función de la naturaleza de la fase estacionaria, de la naturaleza de los analitos, la temperatura del horno cromatográfico y otros parámetros más que definirán la resolución y la eficiencia de la separación [6-9].

El acople de la cromatografía de gases con la espectrometría de masas (GC-MS, por sus siglas en inglés), es válido como método confirmatorio en análisis forenses (si se emplean sustancias o material de referencia) y también permite el incremento significativo de la sensibilidad en comparación con otros detectores cromatográficos comunes. Además, brinda información suficiente para la identificación inequívoca de sustancias y puede actuar como un detector específico, si se opera en modo de monitoreo de iones seleccionados (SIM, por sus siglas en inglés) [9].

En cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés), para compuestos volátiles (dentro de los que están incluidos los compuestos de las gasolinas convencionales de interés en *arson*), se pueden emplear diferentes modos de inyección (*split/splitless*, con temperatura programada, *on-column*, entre otros) en

función de las necesidades del análisis [8]. La correcta preparación y modo de inyección de la muestra, permitirán superar los límites de detección, cuantificación e identificación al momento del análisis [8]. Al elegir la temperatura del puerto de inyección, hay que garantizar la completa volatilización y evitar la degradación de los analitos. En GC, también es de gran importancia la columna cromatográfica, pues allí es donde se lleva a cabo la separación. Para mezclas multicomponente es recomendable emplear columnas con mayor longitud (e.g, 60–100 m) y escoger correctamente el diámetro interno y el grosor de la fase estacionaria. Junto con la preparación de la muestra y la sensibilidad del detector, los anteriores parámetros son responsables del número de componentes que se podrán observar en el cromatograma [8-10].

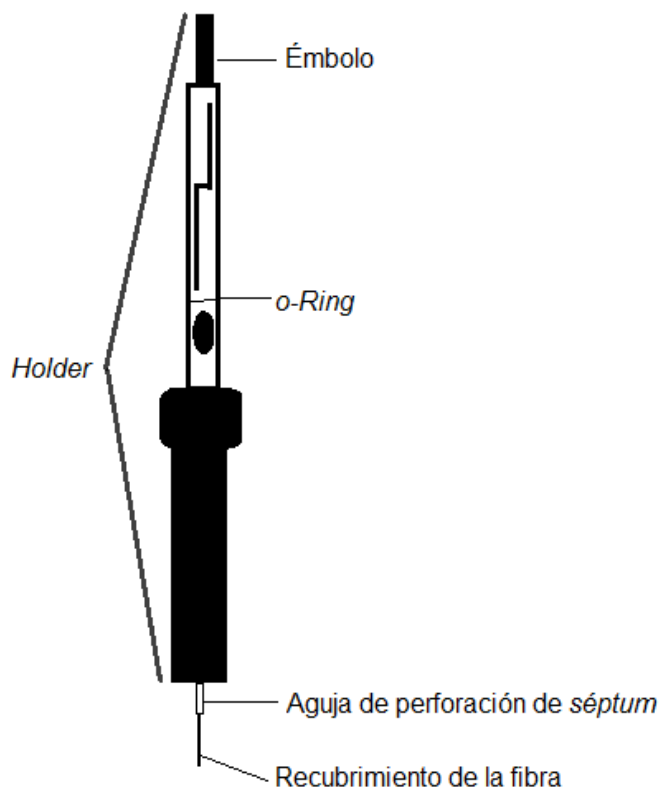
La GC requiere de un sistema de detección para poder registrar, cuantificar e identificar los componentes separados. Uno de los sistemas de detección comúnmente acoplados a la GC es la espectrometría de masas (MS, por sus siglas en inglés) [7]. La MS se basa en la generación de iones (generalmente con carga positiva) después de bombardear los analitos con un haz de electrones acelerados (en el caso de ionización por impacto de electrones; EI, por sus siglas en inglés); estos iones se separan, según su relación masa-carga ( $m/z$ ), en el analizador de masas. Finalmente, los iones separados se dirigen al electromultiplicador, que medirá la corriente generada por los electrones desprendidos de la superficie del detector, después de una colisión de los iones que, ingresan del analizador [7].

La técnica de ionización más utilizada, para moléculas pequeñas volatilizables y termoestables, es el impacto de electrones; que aunque no permite, en muchos casos, vislumbrar el ion molecular, origina un patrón de fragmentación característico de la molécula (“la huella digital” de cada molécula), que es útil para el análisis. La energía empleada para la ionización es de 70 eV puesto que presenta alta eficiencia, reproducibilidad y repetitividad para la mayoría de las

moléculas orgánicas [11]. Todo espectro de masas debe cumplir unos criterios de calidad, dentro de los cuales figuran los siguientes: la presencia de todas las señales, iones isotópicos, la señal de ruido baja y la concordancia con la estructura química del analito, es decir, que presente iones correspondientes a la fragmentación de compuestos de esa naturaleza [11-13].

**1.1.2.3 Microextracción en fase sólida.** La microextracción en fase sólida (SPME, por sus siglas en inglés) es una técnica de extracción libre de solvente, que permite realizar la concentración y extracción de compuestos a nivel de trazas; consiste en un polímero adsorbente, que recubre una fibra, protegida por un soporte metálico llamado *holder*, tal como se muestra en la **Figura 3** [14].

**Figura 3.** Esquema general de la fibra para SPME en su respectivo *holder* [14].



SPME tiene diferentes parámetros de trabajo, entre los que se encuentran los siguientes: el tiempo y la temperatura de pre-equilibrio de la muestra, el tiempo y la temperatura de exposición de la fibra, el material de la fibra (PDMS, PDMS/DVB, entre otros), la temperatura y el tiempo de desorción en el puerto de inyección [14,15]. Con esta técnica, se puede realizar la extracción de analitos de volatilidad alta y media; los más volátiles se ad(b)sorben (dependiendo del material de la fibra) entre los primeros [15].

En resumen, SPME es una técnica sin solvente, que elimina pasos intermedios de concentración, lo que permite realizar análisis a nivel de trazas, que es precisamente la cantidad en que se encuentran los acelerantes en los residuos de incendios [15].

En la monografía, Stauffer y colaboradores [1] resaltan que precisamente Furton y colaboradores, en 1995, fueron los primeros en emplear esta técnica, para el estudio de acelerantes en residuos de incendios.

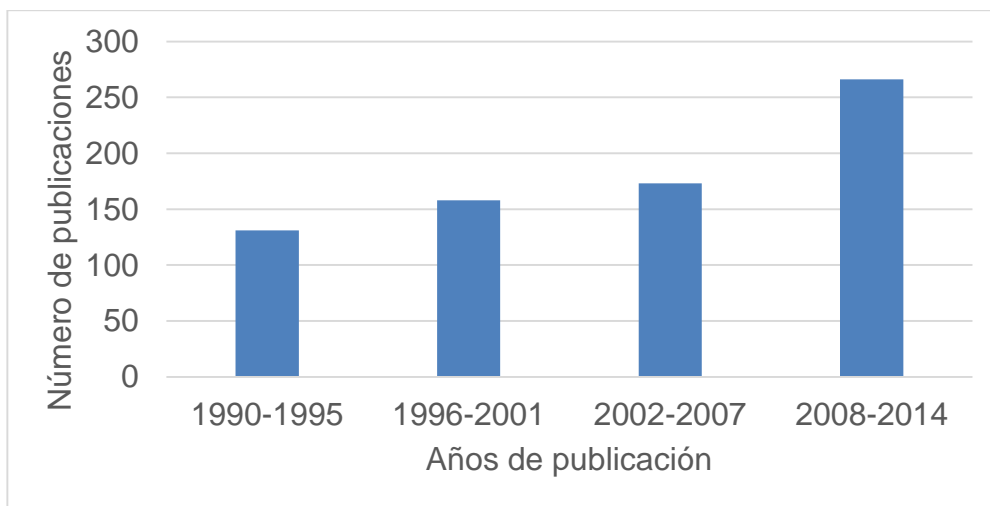
#### **1.1.2.4 Normas ASTM para análisis de residuos de incendios.**

Actualmente, la ASTM (*American Society for Testing Materials*) tiene diferentes normas, que tratan diferentes aspectos del análisis de *arson*: 1).La extracción con SPME, norma ASTM E2154-01, resalta los intervalos para la temperatura de equilibrio, el tiempo de exposición, el tiempo de desorción para las fibras, entre otras cosas [16]; 2).El análisis cromatográfico, norma ASTM 1618-11, que menciona algunos parámetros cromatográficos, entre ellos, por ejemplo, la temperatura del puerto de inyección [17].

## 2. CIENCIOMETRÍA

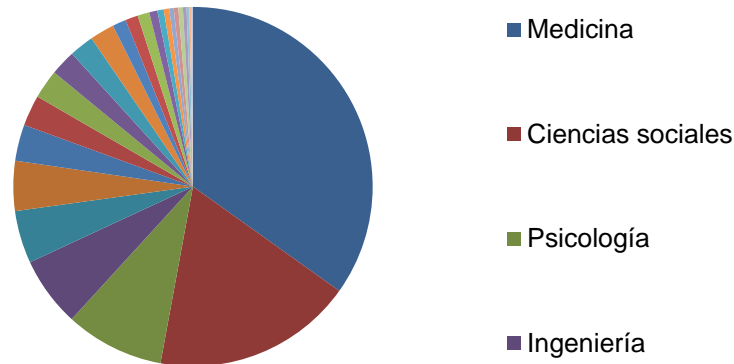
Con el fin de conocer las investigaciones llevadas a cabo en el área de estudio de residuos de incendios, se realizó una búsqueda de producción científica en la base de datos *Scopus* (*Elsevier*) (**Figuras 4 y 5**).

**Figura 4.** Número de documentos publicados sobre *arson*.



Fuente: *Scopus* (*Elsevier*). Periodo de observación: 1990-2014. Fecha de consulta: 23 de junio de 2014. Ecuación de búsqueda: *TITLE-ABS-KEY* ("arson") *AND DOCTYPE* (ar).

**Figura 5.** Número de documentos publicados sobre *arson*, por área de investigación.



Fuente: *Scopus (Elsevier)*. Periodo de observación: 1990-2014. Fecha de consulta: 23 de junio de 2014. Ecuación de búsqueda: *TITLE-ABS-KEY ("arson") AND DOCTYPE (ar)*.

En la **Figura 4**, se observa la variación en el número de publicaciones sobre el tema en los últimos años; además, como se observa en la **Figura 5**, la mayoría de los resultados, se encuentran dentro de la medicina como área de investigación; con la ecuación especificada se obtuvieron 936 resultados.

A continuación, se presentan, *grosso modo*, las investigaciones realizadas por diferentes autores con relación al tema:

En 1984, Howard y colaboradores [18] hicieron un análisis de productos de combustión de alfombras, encontradas en una escena de incendio, por medio de extracción del espacio de cabeza, empleando tubos en cuyo interior había carbón activado, se encontraron solamente productos de pirólisis del material quemado, pero no lograron confirmar la presencia de acelerantes. En 1996, Newman y colaboradores [19] realizaron el análisis de las variables que se presentan en un estudio con tiras de carbón activado (ACS, por sus siglas en inglés) y

determinaron que se pueden analizar hidrocarburos de cadena carbonada desde C5-C20, con buena sensibilidad y reproducibilidad.

En 1994, Kiärkkiäinen y colaboradores [20] realizaron un estudio sobre la determinación de gasolina en trazas en residuos de incendio empleando GC- MS y cartuchos de Tenax®, y un sistema de desorción térmica. Con materiales adsorbentes y usando GC-MS, Borusiewicz y colaboradores [21] identificaron acelerantes comúnmente empleados en incendios premeditados.

En 1995, Lennard y colaboradores [22] presentaron una base de datos de GC-MS de compuestos *target* de acelerantes empleados en incendios, realizando una combustión controlada de diferentes combustibles; a partir de la corriente iónica total obtenida, construyeron fragmentogramas de los iones extraídos (los iones que se seleccionaron son característicos de los compuestos *target* para cada combustible), lo que facilitó el análisis de los datos. De igual modo en 1998, Gilbert M. [23] presentó un estudio en el que comparó la facilidad de analizar los resultados utilizando el cromatograma de ion extraído (EIC) y no la corriente iónica total; únicamente buscaba los iones característicos de hidrocarburos presentes en acelerantes comunes, lo que permitió reducir un poco la dificultad de interpretar los cromatogramas.

Almirall y colaboradores [24] y Furton y colaboradores [25] realizaron estudios con SPME de volátiles de gasolina y de recuperación de acelerantes de incendios en solución acuosa de los residuos; encontraron que SPME fue una técnica que presentaba muy alta sensibilidad.

Por otro lado, Sturaro y colaboradores [26] reconstruyeron una escena de incendio en una villa al sur de Italia, analizaron los residuos con GC-MS y SPME, y observaron que siempre quedaba un rastro de acelerante que podía indicar el posible dolo en una acción incendiaria.

También en 2013, Li y colaboradores [27] realizaron un estudio del “ruido” presente en los análisis de residuos de incendios como producto de la combustión y la pirólisis de los objetos presentes en la escena, para facilitar la identificación de posibles acelerantes empleados.

McCurdy y colaboradores [28] estudiaron los residuos de incendios, en búsqueda de acelerantes, empleando espectroscopia ultravioleta en fase vapor y determinaron que este método puede ser una buena herramienta, combinado con GC-FID y GC-MS. También, se encuentran estudios en los que se emplean otras técnicas espectroscópicas como la espectroscopia RAMAN; además, de métodos de extracción como *headspace* dinámico (purga y trampa) y diferentes materiales adsorbentes, dentro de los cuales figura uno de los más empleados actualmente que es SPME [29-31].

Taylor y colaboradores [32], en 2012, presentaron un estudio sobre *arson* empleando cromatografía completa (GCXGC-qMS) y encontraron que presentó buenos resultados para este tipo de análisis. Con esta técnica de análisis fue posible obtener un patrón característico para algunos acelerantes en residuos de incendios.

En este trabajo, se realizó la extracción, con SPME, de los hidrocarburos presentes en los residuos de incendios premeditados y, posteriormente, se realizó un análisis por GC-MS para buscar, en los cromatogramas y fragmentogramas de masas, los analitos-*target* que indiquen la presencia de gasolina.

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección, se presentan los pasos correspondientes a la metodología de trabajo, materiales y reactivos necesarios para el desarrollo de los experimentos.

#### 3.1 Materiales y reactivos

En la **Tabla 2**, se presentan los materiales y equipos auxiliares utilizados durante el desarrollo de la parte experimental.

**Tabla 2.** Listado de materiales y reactivos usados durante el desarrollo del trabajo de grado.

Nombre	Especificaciones
<b>Reactivos</b>	
Gasolina corriente comercial	Terpel, Colombia.
<b>Materiales</b>	
Ollas a presión	2 L; India S.A.S, Colombia.
Viales para cromatografía	2 mL, <i>Agilent technology</i> , EE.UU.
<b>Equipos auxiliares</b>	
Micropipeta	25–250 $\mu$ L, <i>Brand</i> , Wertheim, Alemania.
Plancha de calentamiento	<i>Heidolph</i> , MR Hei-Standard, Alemania.
Balanza analítica	<i>Mettler Toledo</i> PB1502-S, Nánicon, Suiza.
Fibra PDMS	100 $\mu$ m, <i>Supelco</i> , Bellafonte, CA, EE.UU.

#### 3.2 Evaporación de la gasolina

La gasolina comercial, se evaporó por medio de calentamiento, hasta llegar al 50, 30 y 10% en peso del volumen inicial del combustible.

Para controlar la evaporación y evitar accidentes con el calentamiento de la gasolina, este procedimiento se llevó a cabo en un baño María con flujo de

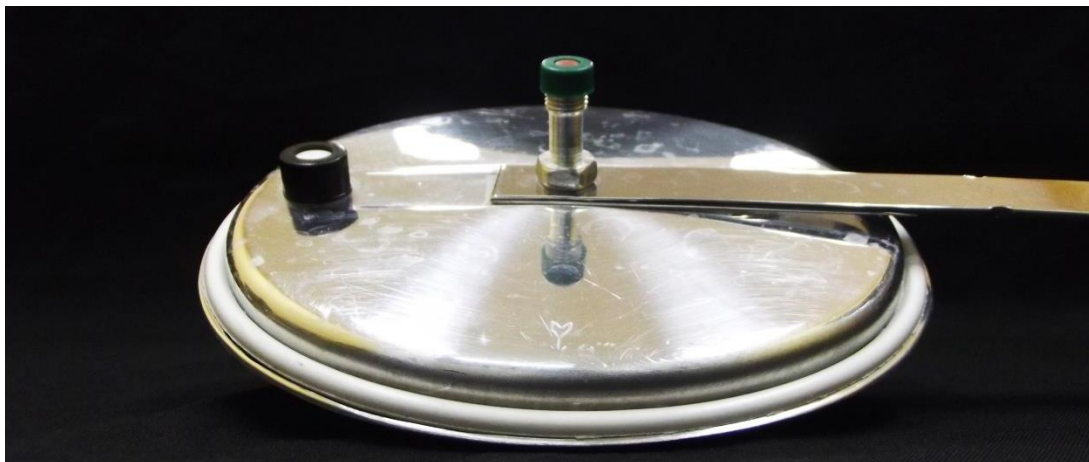
nitrógeno. La temperatura del baño durante los primeros 30 minutos fue de 60°C; posteriormente, se incrementó a 10°C, cada 30 minutos, hasta llegar a 90°C. La temperatura final fue constante hasta evaporar el porcentaje de gasolina necesario. El tiempo de evaporación, para llegar hasta 10%, fue alrededor de 150 minutos.

### 3.3 Análisis de la fase de vapor

El análisis de la fase vapor, se realizó según las metodologías de las normas ASTM E2154-01 y 1618-11 presentadas en la **Sección 2** [16,17]. Además, también se partió de parámetros reportados en literatura reciente [33].

**3.3.1 Dispositivo de muestreo para residuos sólidos de incendios.** Para el desarrollo de este dispositivo, se utilizó una olla a presión de 2 L, comercializada por la empresa India S.A.S de Colombia. Para construir el dispositivo fue necesario reemplazar el sello de seguridad y la válvula de escape por tapas de viales de 15 y 2 mL, respectivamente, como se muestra en la **Figura 6**.

**Figura 6.** Configuración de la tapa para el dispositivo de muestreo.



Fotografía tomada por el autor, CENIVAM, UIS, septiembre de 2014.

En la **Figura 6**, se observa la tapa verde correspondiente a un vial de 2 mL, por donde se realiza la inserción de la fibra de SPME al dispositivo de muestreo.

**3.3.2 Extracción de los analitos de la fase de vapor utilizando SPME.** Para la extracción SPME, se empleó una fibra con un recubrimiento polimérico de poli(dimetilsiloxano)(PDMS, 100  $\mu\text{m}$ ) (*Supelco*, Bellafonte, CA, EE.UU.).

Inicialmente, se preparó una matriz que contenía material comúnmente encontrado en una habitación o bodega (madera, textiles, ladrillo, cartón, espuma, papel, metal, plásticos) y se depositó en el equipo de muestreo, como se observa en la **Figura 7**. Se realizó un diseño  $3^2$  para determinar las mejores condiciones de extracción, las variables y los niveles del diseño fueron los siguientes: temperatura de equilibrio térmico, 40, 50 y 60°C; tiempo de exposición, 5, 10 y 15 min, respectivamente. Para cada punto del diseño, cada matriz fue enriquecida con 200  $\mu\text{L}$  de gasolina corriente. En la **Figura 8**, se puede observar el montaje de extracción SPME, que consta del equipo de muestreo, la matriz y la fibra de SPME.

**Figura 7.** Matriz preparada para el diseño y la simulación de los incendios.



Fotografía tomada por el autor, CENIVAM, UIS, septiembre de 2014.

**Figura 8.** Montaje experimental para realizar extracción SPME.

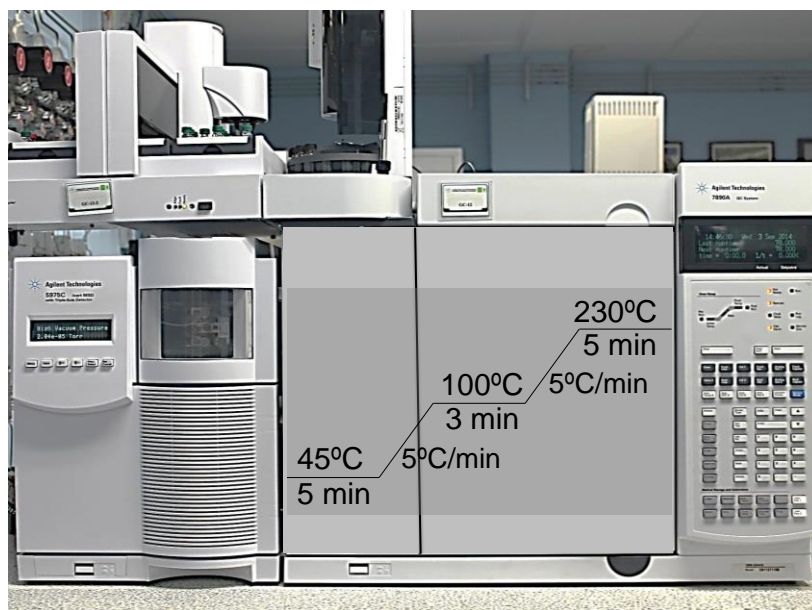


Fotografía tomada por el autor, CENIVAM, UIS, septiembre de 2014.

Se realizaron los blancos negativos de la matriz sin quemar y quemada, sin adicionar gasolina, para llevar un control del análisis y evitar falsos positivos en los resultados. Además, se realizó la quema de cada uno de los componentes de la matriz por separado.

**3.3.3 Análisis instrumental.** La caracterización de los analitos se realizó utilizando un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies 7890A GC System* (Palo Alto, California, EE.UU.), acoplado a un detector selectivo de masas *Agilent Technologies MSD 5975C* (Palo Alto, California, EE.UU.), con un puerto de inyección *split/splitless* (250 °C, relación de *split* 10:1) (**Figura 9**). Para la separación cromatográfica, se utilizó una columna capilar de sílice fundida DB-WAX (*J & W Scientific*, Folsom, CA, EE.UU.), con dimensiones de 60 m, L. x 0.25 mm, D.I. x 0.25  $\mu$ m,  $d_f$ , con fase estacionaria entrecruzada e inmobilizada de poli(etilenglicol). Como fase móvil (gas de arrastre), se utilizó helio (He, 99,995% AP, Linde, Bogotá, Colombia), con una presión de entrada en la cabeza de la columna de 16,5 psi, velocidad lineal de 25,7 cm/min, y un flujo constante de 1 mL/min.

**Figura 9.** Cromatógrafo *Agilent Technologies 7890A GC System* acoplado a un detector selectivo de masas *Agilent Technologies MSD 5975C*.



Fotografía tomada por el autor, CENIVAM, UIS, septiembre de 2014.

La temperatura del horno cromatográfico fue elevada de 45 °C (5 min) a 5 °C/min hasta 100 °C (3 min), después, hasta 230 °C (5 min), la velocidad de calentamiento fue 5 °C/min.

Los espectros de masas y corrientes iónicas totales reconstruidas (TIC), se obtuvieron mediante impacto electrónico con una energía de 70 eV en una cámara de ionización a 230 °C. La temperatura de la línea de transferencia fue de 250 °C. Se utilizó un analizador cuadrupolar (150 °C), por medio de barrido automático de frecuencia, *full scan*, en un rango de masas de 35-350 Da, a 4,45 *scan/s*. Los datos cromatográficos y espectrométricos se adquirieron con el sistema de datos *MS-Chemstation G1701- EA*.

La identificación se realizó empleando criterios espectrométricos, para los que se emplearon las bases de datos Adams, NIST y Wiley [11], con las que se realizó la comparación de los espectros de masas experimentales de cada pico cromatográfico con los de las bases de datos. La identificación tentativa facilitó, realizar la obtención del fragmentograma de ion extraído, EIC (por sus siglas en inglés); los iones seleccionados fueron los característicos de familias comunes en gasolinas, así: alquilbencenos, *m/z* 106, 120 y 134; naftaleno y metilnaftalenos, *m/z* 128, 142; dimetilnaftalenos, *m/z* 156; e indanos, *m/z* 118, 132.

### **3.4 Simulación de los incendios**

Se preparó la matriz representativa, dividida en partes iguales, para provocar en ellas incendio; la matriz contenía materiales comúnmente encontrados en habitaciones y bodegas (cerámica, madera, diferentes tipos de telas, espuma, plásticos, ladrillo, metales, papel).

El incendio de cada matriz, se realizó adicionando la gasolina (50 mL), y se mantuvo la llama durante 7 min (**Figura 10**); el fuego se extinguió de tres maneras: se ahogó, cortándole el ingreso de oxígeno al taparlo con papel

aluminio, con agua y un agente extintor. Cada experimento, incendio provocado, se realizó por duplicado.

Se llevó a cabo el blanco del incendio, sin adicionar gasolina, para evitar falsos positivos.

**Figura 10.** Incendio de la matriz provocado con gasolina.



Fotografía tomada por el autor, CENIVAM, UIS, septiembre de 2014.

### **3.5 Análisis de los residuos de los incendios**

A los residuos de los incendios colectados en el dispositivo, mostrado en **Figura 11**, se les realizó una extracción con SPME, seguido de su respectivo análisis por GC-MS. Las condiciones de la extracción y el análisis fueron las mismas que se describen en el Numeral **4.3**. Finalmente, los datos obtenidos de los residuos de los incendios se compararon con los datos de la gasolina evaporada.

**Figura 11.** Residuos de un incendio acelerado con gasolina.



Fotografía tomada por el autor, CENIVAM, UIS, septiembre de 2014.

## 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.1 Extracción por SPME de los analitos de la fase de vapor

En el presente trabajo, se realizó un diseño de experimentos  $3^2$  para determinar las mejores condiciones de extracción de la gasolina de los residuos de los incendios. Se realizó el diseño para cada grado de evaporación de la gasolina. En la **Tabla 3**, se presentan las variables y los niveles usados para el diseño de experimentos.

**Tabla 3.** Variables y niveles del diseño de experimentos.

Variables	Niveles		
Temperatura de equilibrio (°C)	40	50	60
Tiempo de exposición (min)	5	10	15

En la **Tabla 4**, se presenta el área cromatográfica total en cada punto del diseño de experimentos para los 3 diseños realizados.

**Tabla 4.** Área cromatográfica total de cada punto del diseño de experimentos.

Experimento	Porcentaje de gasolina evaporada, %		
	Área [Cuentas]*10 <sup>8</sup>		
	10	30	50
1	2,9	2,7	1,9
2	2,8	4,1	2,6
3	1,5	3,1	1,7
4	0,3	2,8	3,0
5	0,2	4,5	1,8
6	0,7	2,8	1,1
7	0,7	1,8	2,3
8	1,7	2,9	3,6
9	3,0	4,7	4,4

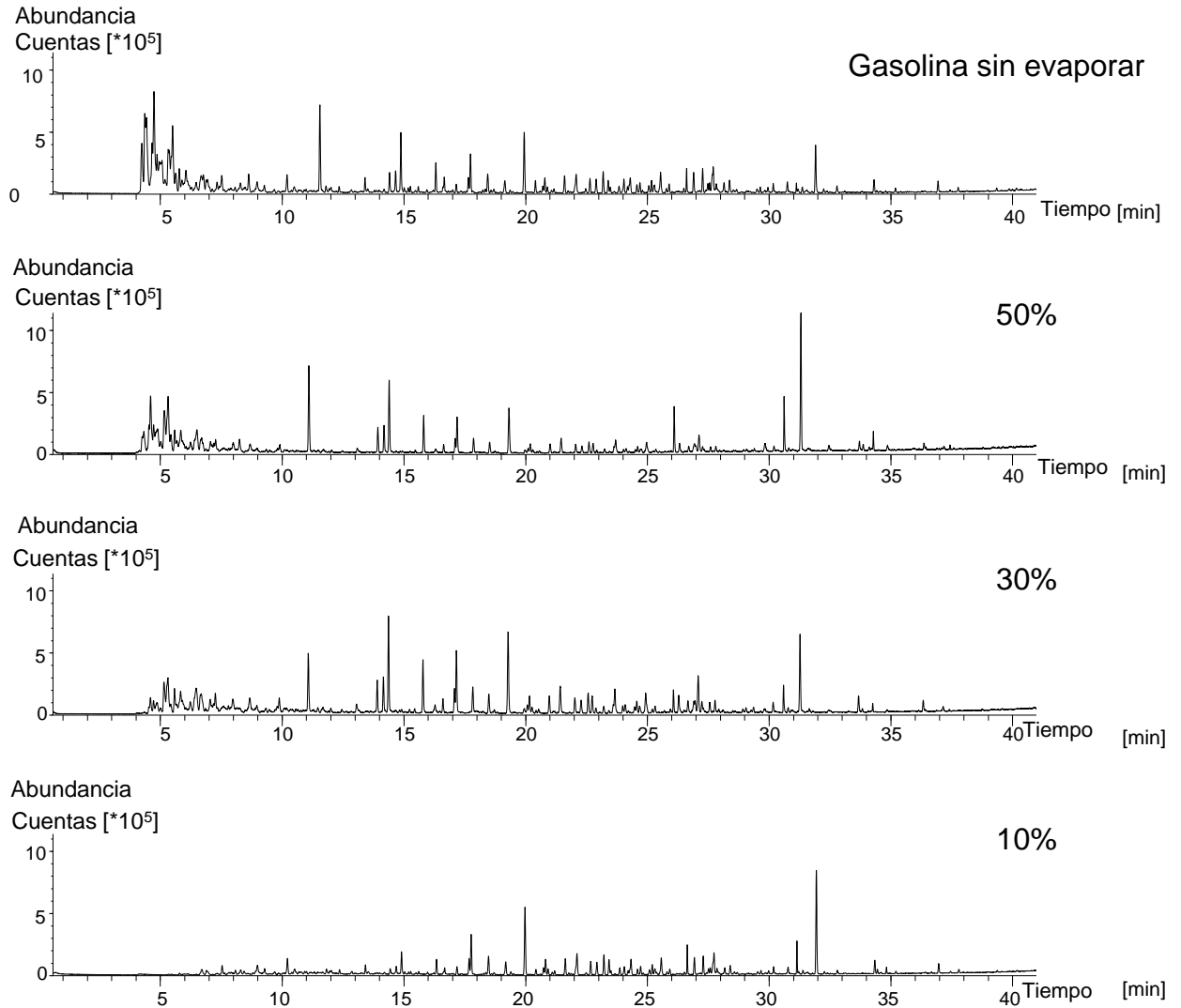
Para la elección del punto con las mejores condiciones de extracción, se tomó como observable el área del cromatograma obtenido en cada punto del diseño. En la **Tabla 4**, se observa que durante el experimento 9 se obtuvo la mayor área cromatográfica de analitos aislados. Este experimento corresponde a los siguientes parámetros operacionales: temperatura de equilibrio térmico, 60 °C; tiempo de exposición de la fibra, 15 min. Bajo estas condiciones, se realizaron las extracciones de los blancos negativos y de los residuos de incendios. En la **Tabla 5**, se presenta el coeficiente de variación entre los duplicados, para el diseño y los incendios.

**Tabla 5.** Coeficiente de variación entre los duplicados de los incendios y el punto duplicado del diseño experimental.

<b>Experimentos</b>	<b>CV, %</b>
Diseño	21
Incendios-tapados	22
Incendios-agua	20
Incendios-extintor	22

Al evaporar la gasolina, la cantidad relativa de los compuestos más volátiles disminuyó y la de los más pesados, incrementó, lo que hace, cualitativamente, diferentes los perfiles cromatográficos de los diferentes grados de evaporación de la gasolina, como se observa en la **Figura 12**. Esto se observó, también, en la investigación realizada por Hernández [34] en su tesis de grado, en la que, también sometieron a evaporación diferentes combustibles y se realizó la comparación cualitativa entre los diferentes perfiles de los acelerantes evaporados y los incendios simulados; encontró, que se presentó una evaporación elevada en los hidrocarburos de bajo punto de ebullición; sin embargo, en este trabajo, se analizaron los perfiles cromatográficos, mas no analitos, tampoco se realizó su identificación. El autor mencionado, empleó cromatografía de gases con un detector de ionización en llama [34].

**Figura 12.** Cromatogramas típicos de gasolinas sin evaporar y evaporadas en diferentes porcentajes. Columna DB-WAX (*J & W Scientific*, Folsom, CA, EE.UU.), con dimensiones de 60 m, L. x 0.25 mm, D.I. x 0.25  $\mu$ m, d<sub>f</sub>. *Split* 10:1.



## 4.2 Identificación

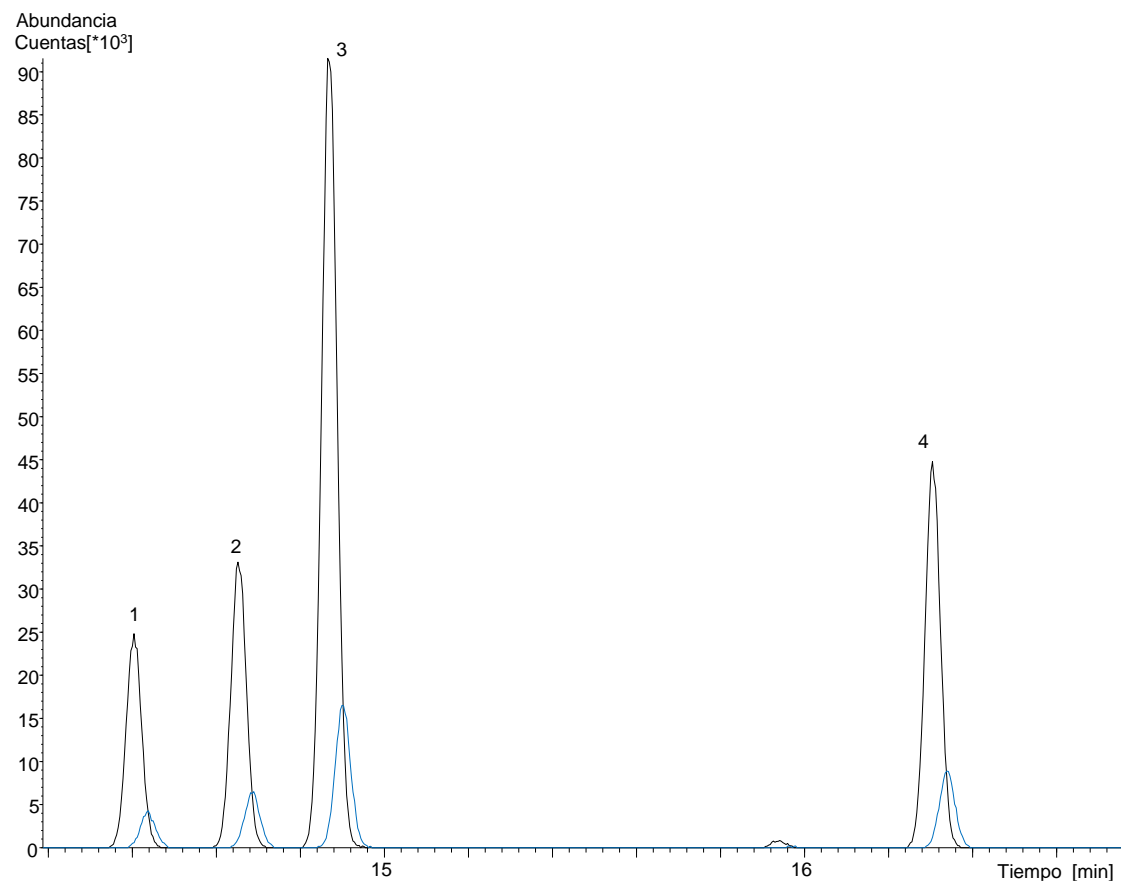
El análisis de residuos de incendios provocados, se realizó con base en cromatogramas de ion extraído (EIC) (fragmentogramas de masas) para facilitar la identificación de los compuestos característicos de las gasolinas. A continuación, se presentan los compuestos identificados en todos los residuos de los incendios y las gasolinas bajo estudio. Se presentan los fragmentogramas de masas de uno de los incendios y se comparan con los fragmentogramas de masas de la gasolina. En los **Anexos C-G**, se presentan los fragmentogramas de masas que corresponden a las gasolinas y a los de los residuos de incendios provocados.

En la **Tabla 6**, se presentan los compuestos identificados en los fragmentogramas de masas, de los residuos del incendio provocado, apagando la llama, tapándola con un papel aluminio. Se obtuvieron EIC, seleccionando el ion molecular en  $m/z$  106, correspondiente a los C2-alkilbencenos o también denominada la familia de los “tres mosqueteros” y se observó que hubo un cambio en el orden de elución de estos compuestos comparado con el presentado por Stauffer [1], Fettig [33] y Hernández [34]; esto se debe a que en estos trabajos se utilizaron columnas apolares, en el presente trabajo se usó columna con fase estacionaria polar. Además, debido a la similitud entre las temperaturas de ebullición de los isómeros de los xilenos, en una columna apolar no hay separación completa, co-eluyen los isómeros *m*-xileno y *p*-xileno, mientras que en la columna polar, utilizada en este trabajo, se observó una separación completa de los isómeros que poseen diferentes momentos dipolares. En la **Figura 13**, se presentan los fragmentogramas de masas de la gasolina pura, y de los residuos del incendio correspondiente a esta familia de compuestos.

**Tabla 6.** Compuestos de la familia de los C2-alkilbencenos ( $m/z$  106) aislados e identificados en los residuos de los incendios provocados con gasolina y de la muestra de gasolina evaporada y sin evaporar.

<b>C2-Alquilbencenos</b>	
<b>N° pico en la Figura 13</b>	<b>Compuesto</b>
<b>1</b>	Etilbenceno
<b>2</b>	<i>p</i> -Xileno
<b>3</b>	<i>m</i> -Xileno
<b>4</b>	<i>o</i> -Xileno

**Figura 13.** Fragmentograma de masas de la familia de los C2-alkilbencenos ( $m/z$  106). El perfil de color azul corresponde a los hidrocarburos aislados de los residuos del incendio provocado con gasolina y el fragmentograma de masas de color negro es de la gasolina sin evaporar.

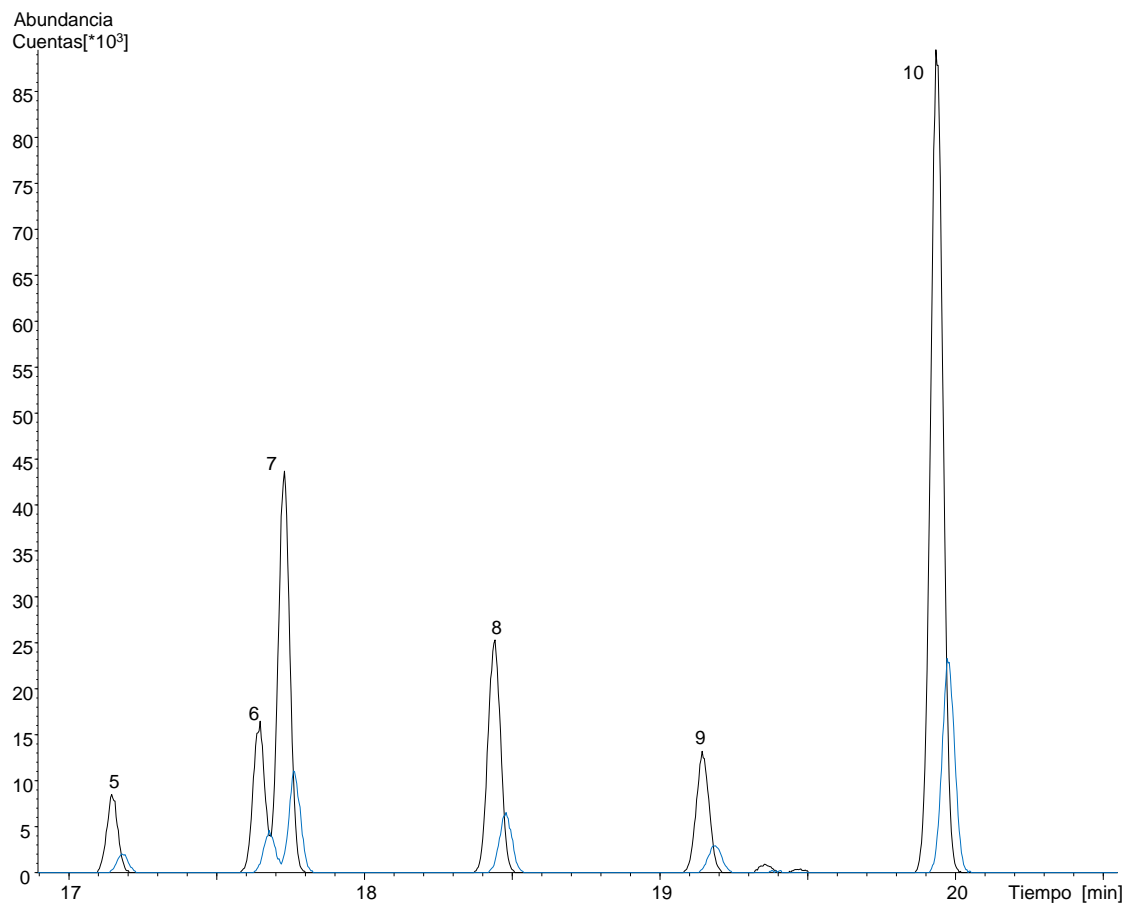


En la **Tabla 7**, se presentan los compuestos identificados en el fragmentograma de masas del ion molecular seleccionado en  $m/z$  120, que corresponde a los C3-alkilbencenos, denominados “el castillo”, esta denominación se debe a que, esta familia se asemeja, en su forma global, a un castillo, tal como se puede observar en el texto de Stauffer [1]. Estos compuestos corresponden también a los presentados por el mismo autor como típicos de esta familia; el fragmentograma de masas de esta familia de hidrocarburos se presenta en la **Figura 14**.

**Tabla 7.** Compuestos de la familia de los C3-alkilbencenos ( $m/z$  120) aislados e identificados en los residuos de los incendios provocados con gasolina y de la muestra de gasolina evaporada y sin evaporar.

<b>C3-Alquilbencenos</b>	
<b>N° pico en la Figura 14</b>	<b>Compuesto</b>
<b>5</b>	Propilbenceno
<b>6</b>	1-Etil-2-metilbenceno
<b>7</b>	1,3,5-Trimetilbenceno
<b>8</b>	1,2,4-Trimetilbenceno
<b>9</b>	1-Etil-4-metilbenceno
<b>10</b>	1,2,3-Trimetilbenceno

**Figura 14.** Fragmentograma de masas de la familia de los C3-alkilbencenos ( $m/z$  120). El perfil de color azul corresponde a los hidrocarburos aislados de los residuos del incendio provocado con gasolina y el fragmentograma de masas de color negro es de la gasolina sin evaporar.

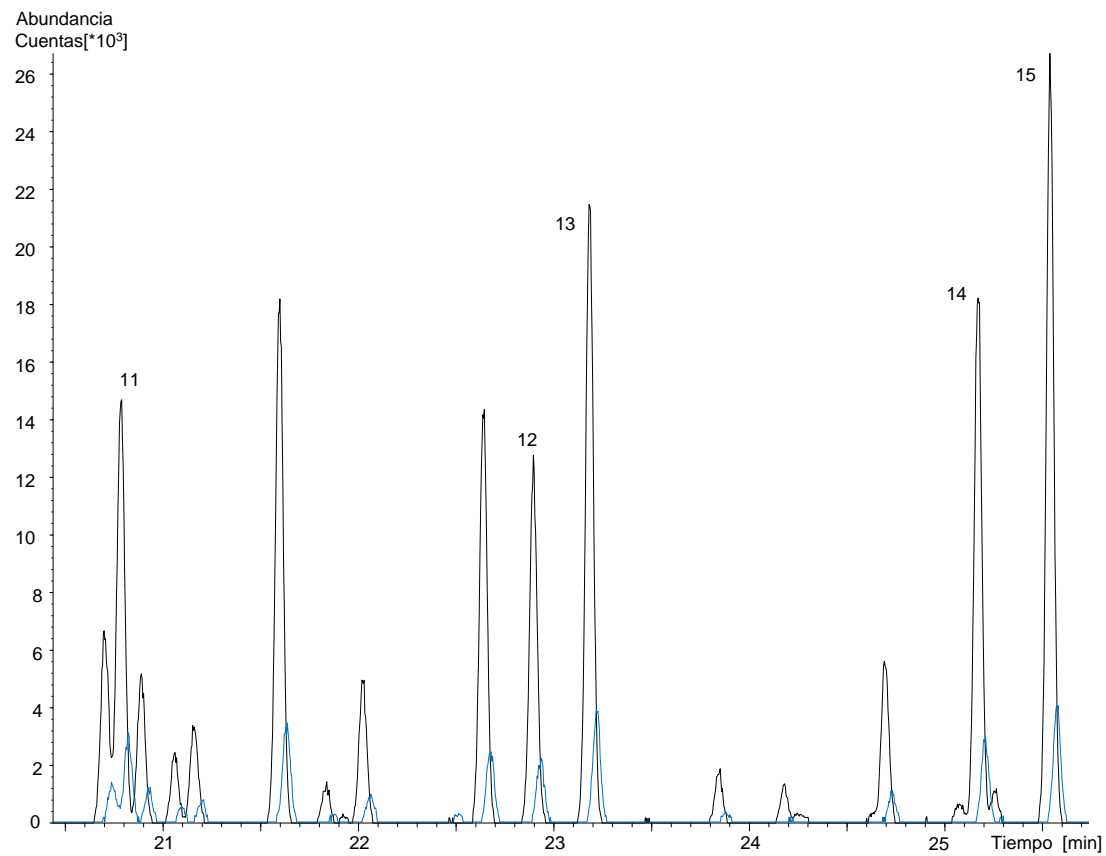


En la **Tabla 8**, se presentan los compuestos de la familia de los C4-alquilbencenos identificados por espectrometría de masas. Aunque en el texto de Stauffer [1], solo se presentan los dos isómeros del tetrametilbenceno (compuestos 14 y 15 de la **Tabla 8**), también, se mencionan los diferentes isómeros de esta familia, dentro de los cuales están los otros compuestos identificados en la **Tabla 8**. En la **Figura 15**, se observa la baja intensidad de los picos cromatográficos correspondientes a estos compuestos aislados de los residuos de incendios provocados, lo que dificulta la identificación. En los fragmentogramas de masas de las gasolinas, se observan estos picos cromatográficos, con los mismos tiempos de retención que los compuestos aislados de los residuos del incendio provocado, que se observan en el fragmentograma de masas de color azul en la **Figura 15**.

**Tabla 8.** Familia de los C4-alquilbencenos identificados ( $m/z$  134) aislados e identificados en los residuos de los incendios provocados con gasolina y de la muestra de gasolina evaporada y sin evaporar.

<b>C4-Alquilbencenos</b>	
<b>N° pico en la Figura 15</b>	<b>Compuesto</b>
<b>11</b>	1-Metil-3-propilbenceno
<b>12</b>	1,2-Dimetil-4-etilbenceno
<b>13</b>	2,3-Dimetil-1-etilbenceno
<b>14</b>	1,2,3,5-Tetrametilbenceno
<b>15</b>	1,2,4,5-Tetrametilbenceno

**Figura 15.** Fragmentograma de masas de los hidrocarburos de la familia de los C4-alkilbencenos (ion característico en  $m/z$  134). El perfil de color azul corresponde al fragmentograma de masas de los residuos del incendio provocado con gasolina y el fragmentograma de masas de color negro al de la gasolina sin evaporar.



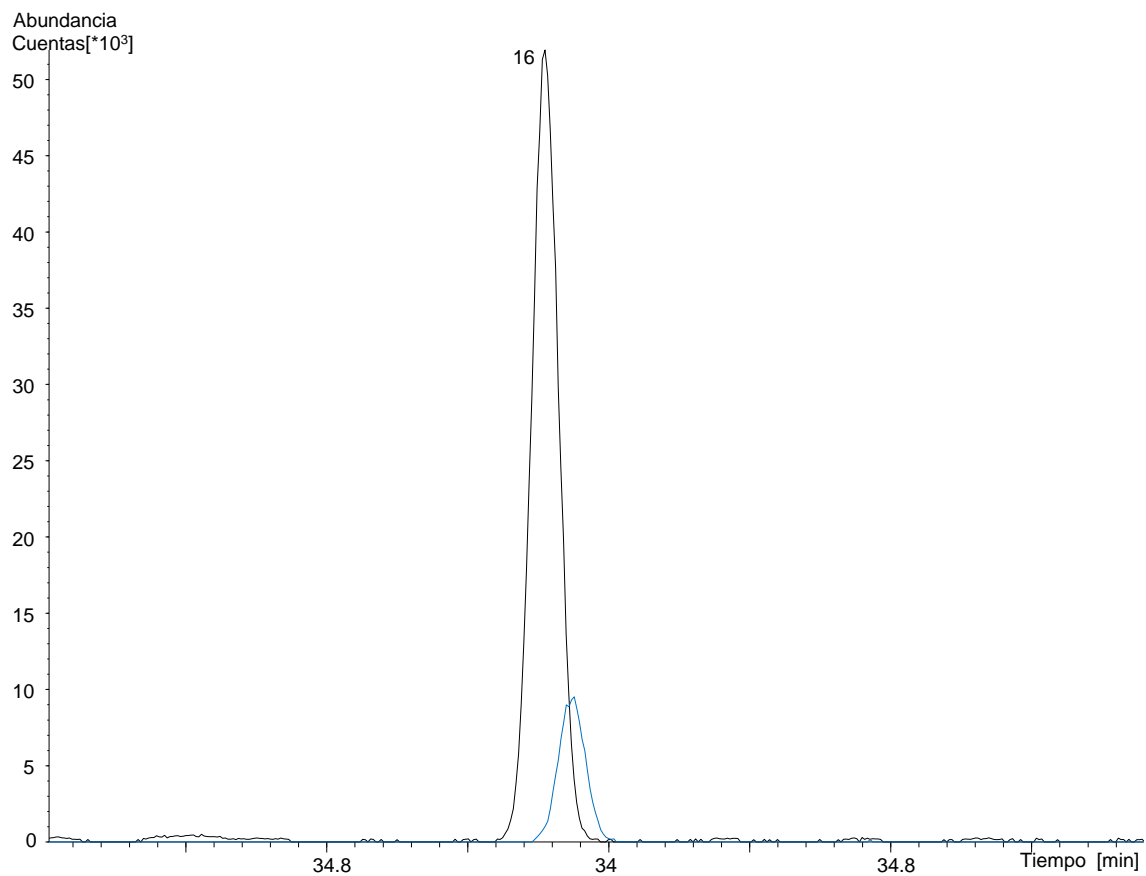
En la **Tabla 9**, se presentan los compuestos pertenecientes a la familia del naftaleno y C1-naftalenos (metilnaftalenos). Los iones típicos de esta familia son:  $m/z$  128 y 142. El 1-metilnaftaleno y el 2-metilnaftaleno son los compuestos pertenecientes al grupo “las dos torres”, típicos en un análisis *arson* [1].

**Tabla 9.** Compuestos pertenecientes a la familia del naftaleno y los C1-naftalenos ( $m/z$  128 y 142) aislados e identificados en los residuos de los incendios provocados con gasolina y de la muestra de gasolina evaporada y sin evaporar.

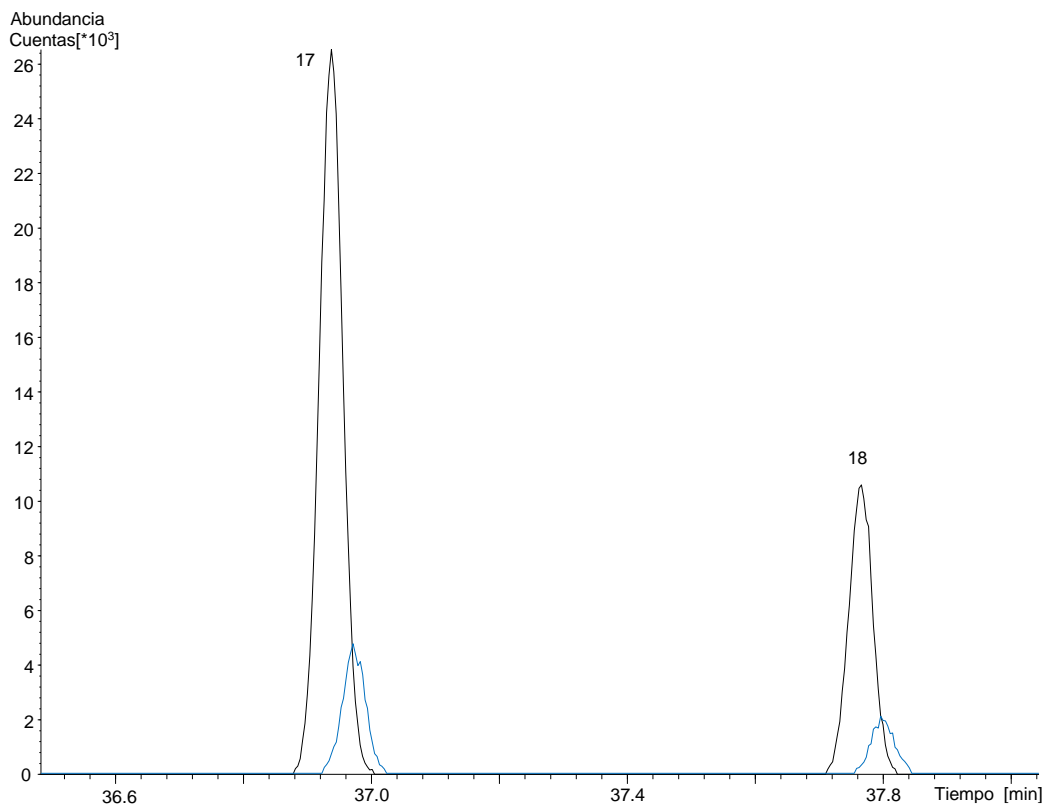
<b>Naftaleno y C1-naftalenos</b>	
<b>N° pico en la Figura 16</b>	<b>Compuesto</b>
<b>16</b>	Naftaleno
<b>17</b>	1-Metilnaftaleno
<b>18</b>	2-Metilnaftaleno

En las **Figuras 16** y **17**, se presentan fragmentogramas de masas, del naftaleno y los C1-naftalenos, los cuales fueron obtenidos con EIC,  $m/z$  128 y 148, respectivamente. Los compuestos numerados se encuentran identificados en la **Tabla 9**.

**Figura 16.** Fragmentograma de masas del naftaleno (ion característico en  $m/z$  128). El perfil de color azul corresponde al naftaleno aislado de los residuos del incendio acelerado con gasolina y el fragmentograma de masas de color negro al naftaleno aislado de la gasolina sin evaporar.



**Figura 17.** Fragmentograma de masas de masas de los C1-naftalenos (ion característico en  $m/z$  142). El perfil de color azul corresponde los compuestos aislados de los residuos del incendio acelerado con gasolina y el fragmentograma de masas de color negro a los hidrocarburos aislados de la gasolina sin evaporar.



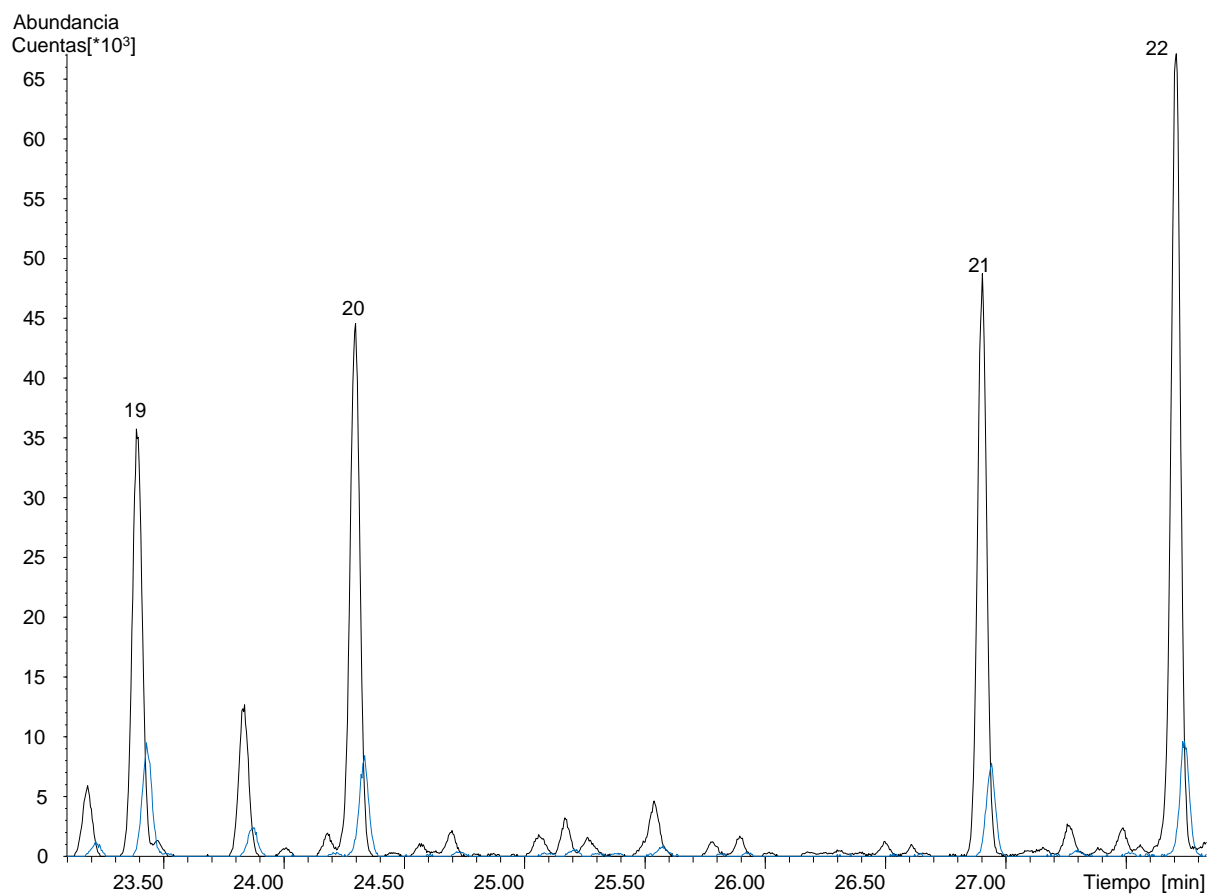
Los indanos son otra familia de hidrocarburos típicos de gasolina. Se caracterizan por poseer iones moleculares en  $m/z$  118, para el indano, y en  $m/z$  132, para los metilindanos. En la **Tabla 10**, se observan los compuestos de esta familia. El ion pico de base, característico de la familia de los indanos, está en  $m/z$  117 y con este valor, se obtiene el fragmentograma de masas de la **Figura 18**.

**Tabla 10.** Tabla de composición de los compuestos pertenecientes a la familia de los indanos ( $m/z$  118 y 132) aislados e identificados en los residuos de los incendios provocados con gasolina y de la muestra de gasolina evaporada y sin evaporar.

<b>Indanos</b>	
<b>N° pico en la Figura 18</b>	<b>Compuesto</b>
<b>19</b>	Indano
<b>20</b>	1-Metilindano
<b>21</b>	4-Metilindano
<b>22</b>	5-Metilindano

En la **Figura 18**, se presenta el fragmentograma de masas perteneciente a la familia de los indanos, que presentan iones típicos con  $m/z$  118 y 132. Para la elaboración de esta figura se realizó la búsqueda con el ion pico de base de esta familia ( $m/z$  117).

**Figura 18.** Fragmentograma de masas de la familia de los indanos (ion característico en  $m/z$  117). El perfil de color azul corresponde a los indanos extraídos de los residuos del incendio acelerado con gasolina y el fragmentograma de masas de color negro al de los compuestos de esta familia aislados de la gasolina sin evaporar.



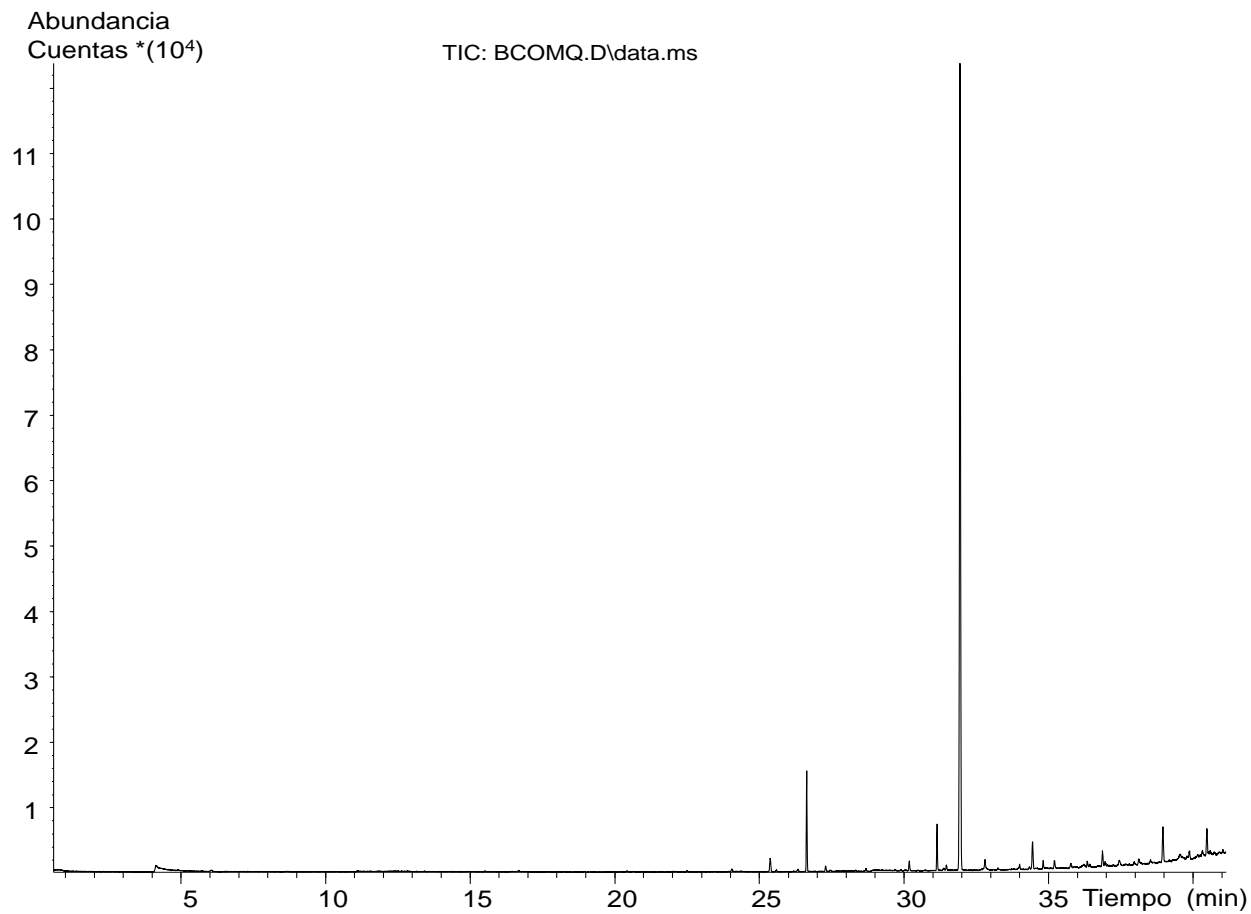
En las **Figuras 13-18**, se presentan, superpuestos, los fragmentogramas obtenidos del incendio y de la gasolina; se puede observar la coincidencia de los tiempos de retención, lo que permite, junto con el espectro de masas de cada pico cromatográfico, identificar cada compuesto.

Los C2-naftalenos (dimetilnaftalenos), con ion molecular en  $m/z$  156, también son característicos en algunas gasolinas y, debido a eso, son empleados en el análisis *arson*. En este estudio, estos compuestos se presentan en muy baja cantidad y no fue posible identificarlos en todos los incendios. Tampoco se observan claramente en el análisis realizado a las gasolinas. Debido a esto, no se tuvieron en cuenta en el momento de evidenciar el uso de gasolina en los incendios provocados.

Fettig y colaboradores [33] utilizaron, para la extracción, una fibra de SPME con recubrimiento de DVB/CAR/PDMS y encontraron algunos de los compuestos identificados en este trabajo. Además, los compuestos reportados hacen parte de las familias, reportadas por Stauffer [1], como las típicas de gasolinas. Lo anterior, permite concluir que la presencia de estos compuestos en residuos de incendios posiblemente facilita confirmar el uso de gasolina, como acelerante en el incendio bajo estudio.

Como se mencionó anteriormente, se realizó el incendio de la matriz simulada sin adicionar gasolina. En la **Figura 19**, se presenta el cromatograma obtenido. Comparado con la corriente iónica total reconstruida de las gasolinas (**figura 12**), se puede observar, de forma cualitativa, que no hay presencia de compuestos típicos de gasolinas lo que permite indicar que los resultados mostrados de los residuos de los incendios no presentan falsos positivos. Además, al realizar la búsqueda de los iones característicos para el acelerante en estudio no se encontraron los compuestos expuestos en las tablas anteriores, lo que confirma la anterior conclusión.

**Figura 19.** TIC de la matriz quemada sin acelerante.



A continuación, se presentan los fragmentogramas de masas de los plásticos y las espumas; de la madera y el papel y de los textiles quemados por separado y sin adicionar gasolina, lo cual se realizó para evitar falsos positivos.

En la **Figura 20**, se presentan los fragmentogramas de masas para el incendio de los polímeros, sin adicionar gasolina. Los iones seleccionados fueron los indicados anteriormente:  $m/z$  106, 120, 134, 128, 142, 156, 118.

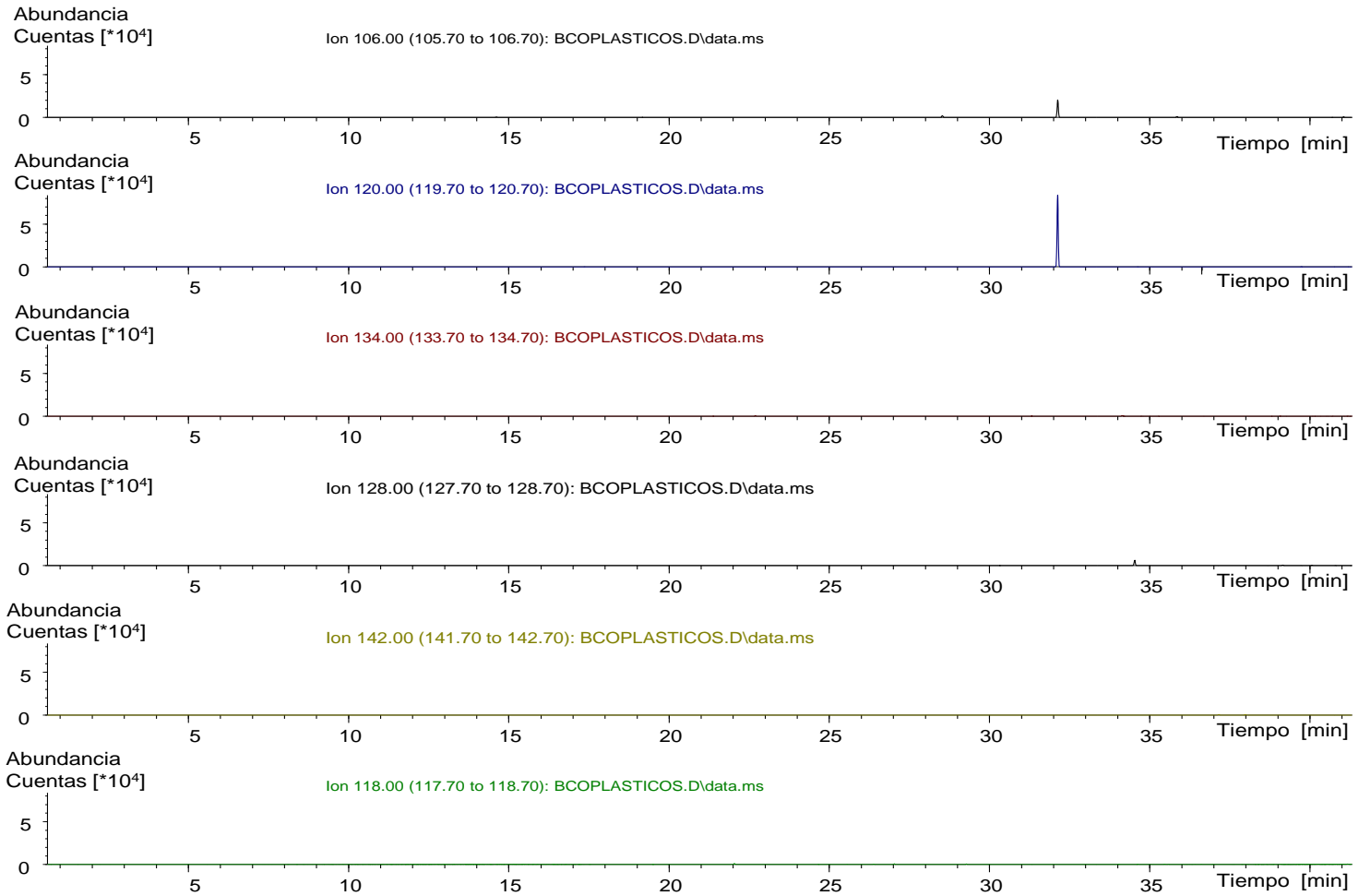
En la **Figura 21**, se presentan los fragmentogramas de masas para los textiles quemados, sin adicionar gasolina. Los iones seleccionados fueron los indicados anteriormente.

En la **Figura 22**, están representados los fragmentogramas de masas para el incendio, sin adicionar gasolina, de la madera y el papel.

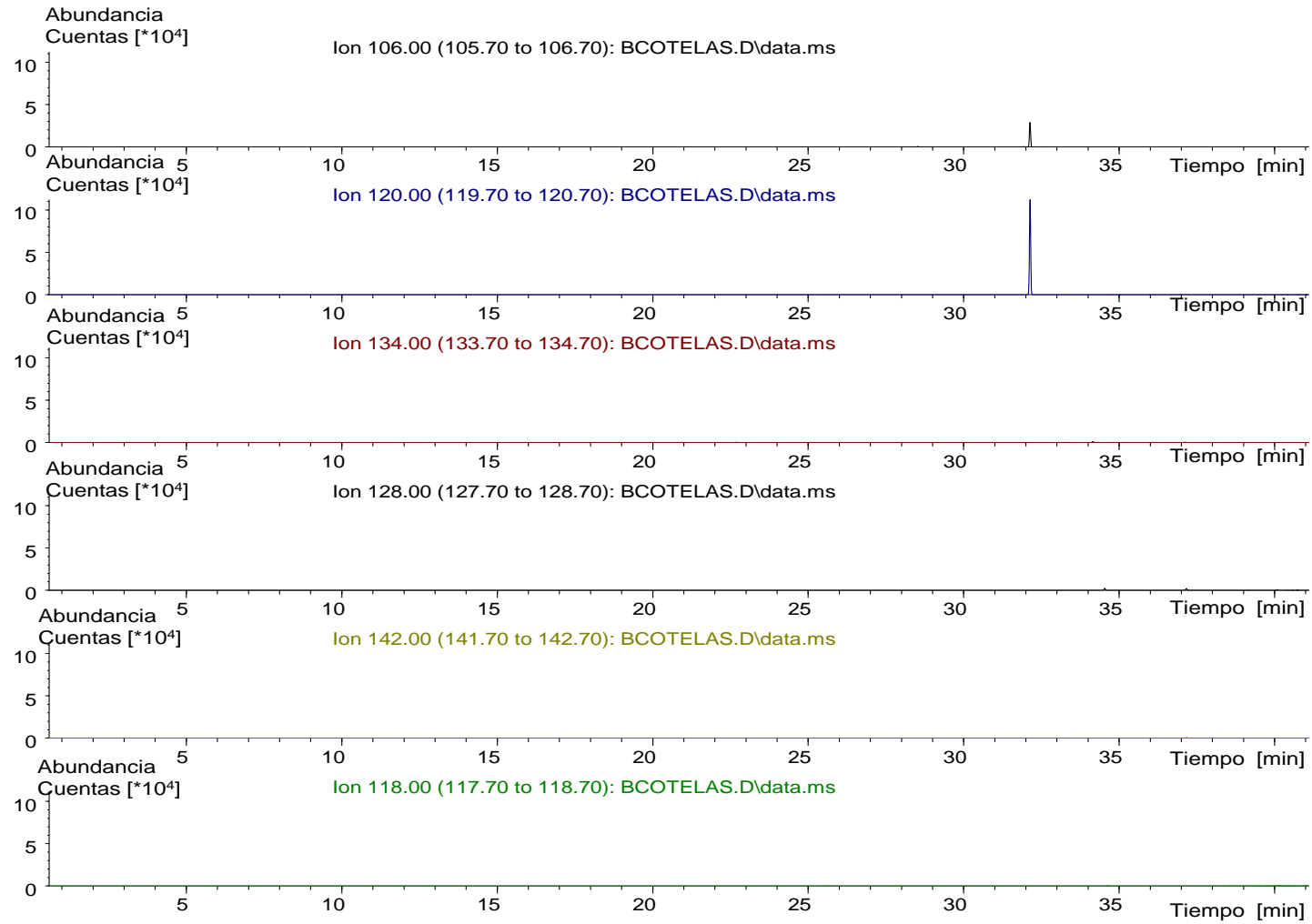
Como se observe en las **Figuras 20-22**, no se detectaron compuestos *target* de gasolinas, lo que confirma que no se presentaron falsos positivos en los análisis anteriores. El pico cromatográfico que se observa corresponde a la acetofenona, un aditivo del cierre del dispositivo de muestreo.

También, se realizaron los incendios, de cada componente de la matriz, adicionando gasolina, y se observó la diferencia entre los fragmentogramas de masas de los elementos quemados sin gasolina y los que sí fueron acelerados con gasolina; esto permitió descartar falsos positivos en los ensayos. En las **Figuras 23-25**, se observan los fragmentogramas de masas de los plásticos, los textiles y el papel, respectivamente, quemados adicionando acelerante; es posible observar picos cromatográficos típicos de gasolinas que no se encuentran presentes en los incendios en que no se utilizó gasolina.

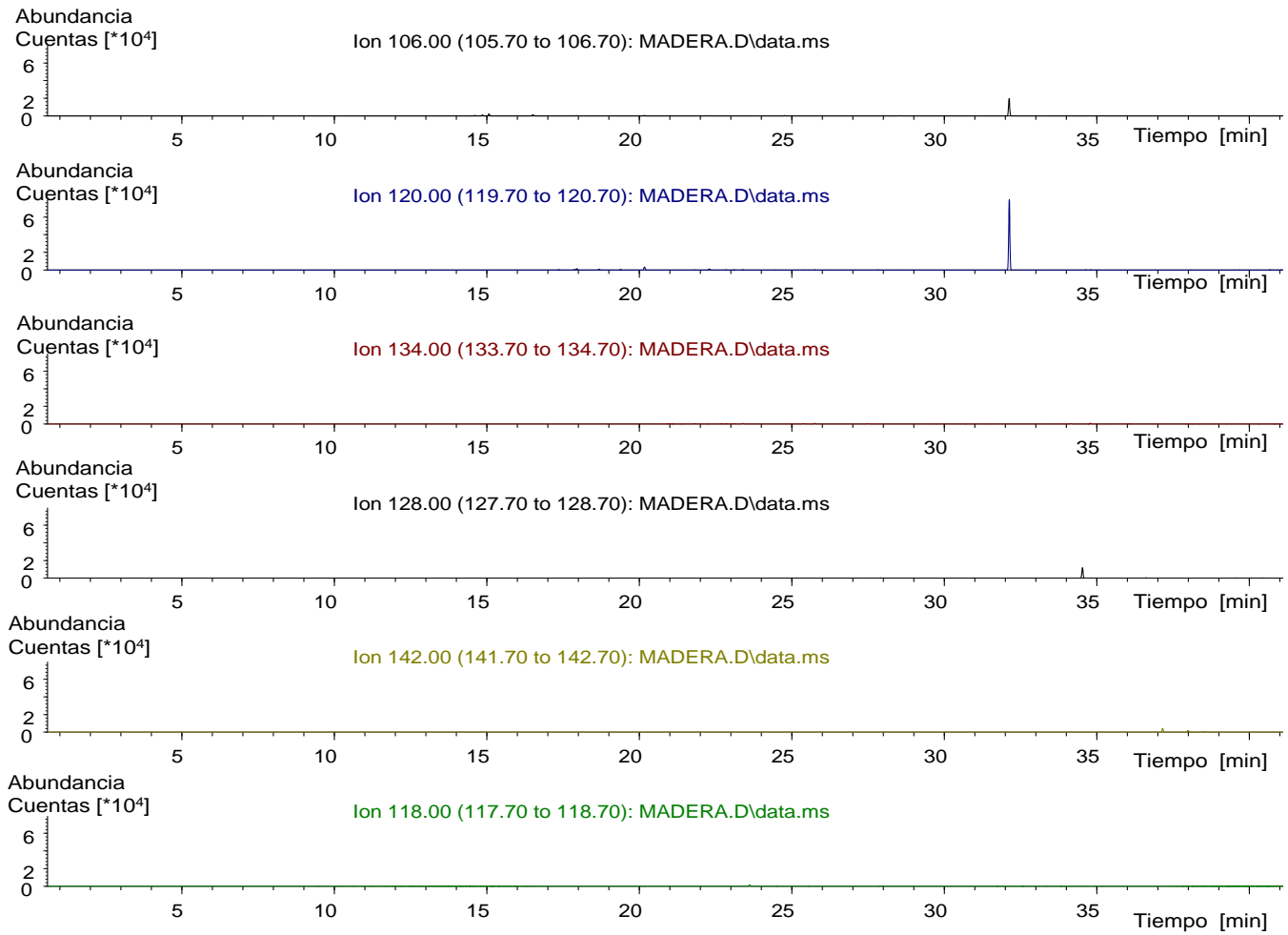
**Figura 20.** Fragmentogramas de masas de los plásticos quemados sin adicionar gasolina.



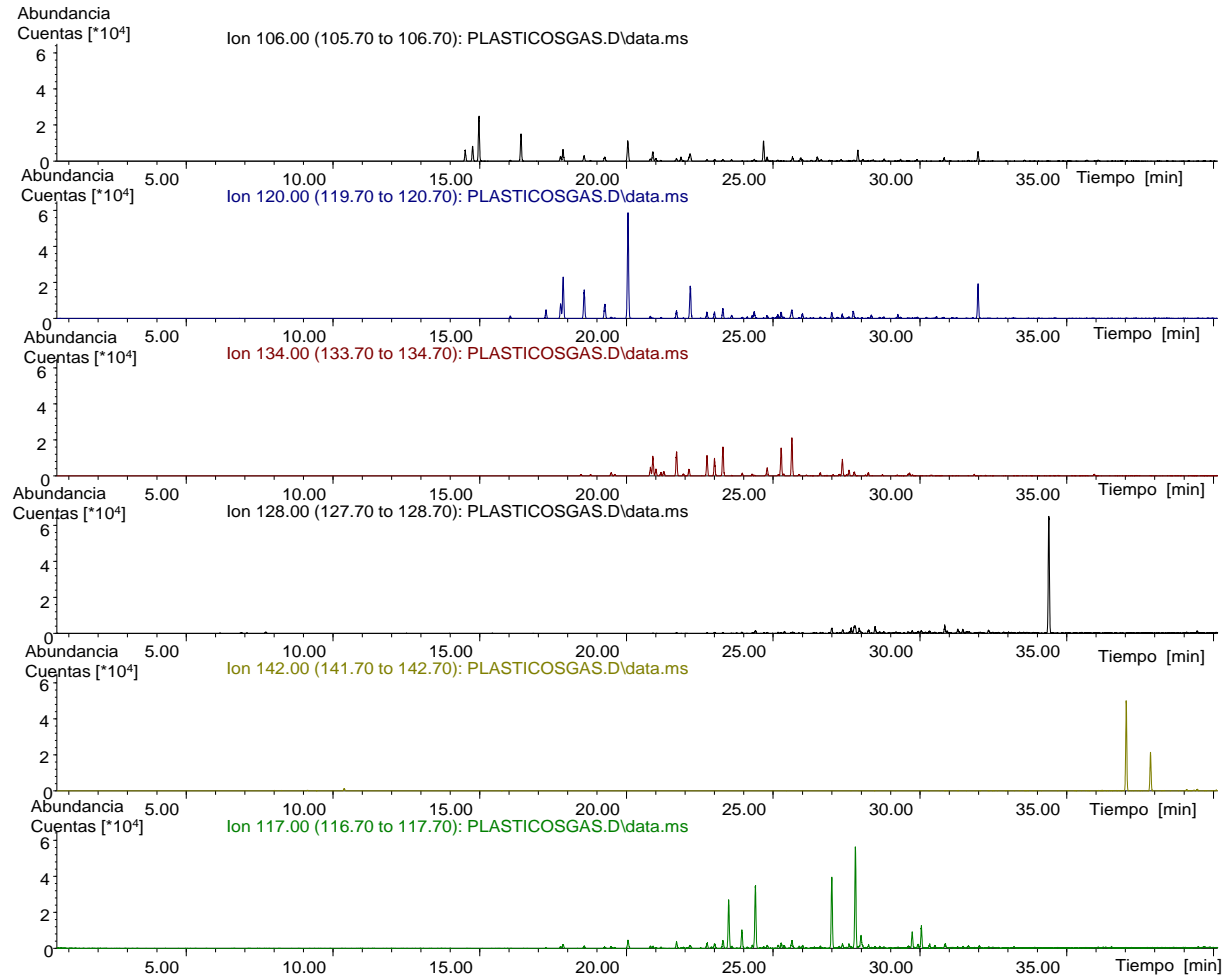
**Figura 21.** Fragmentogramas de masas de los textiles quemados sin adicionar acelerante.



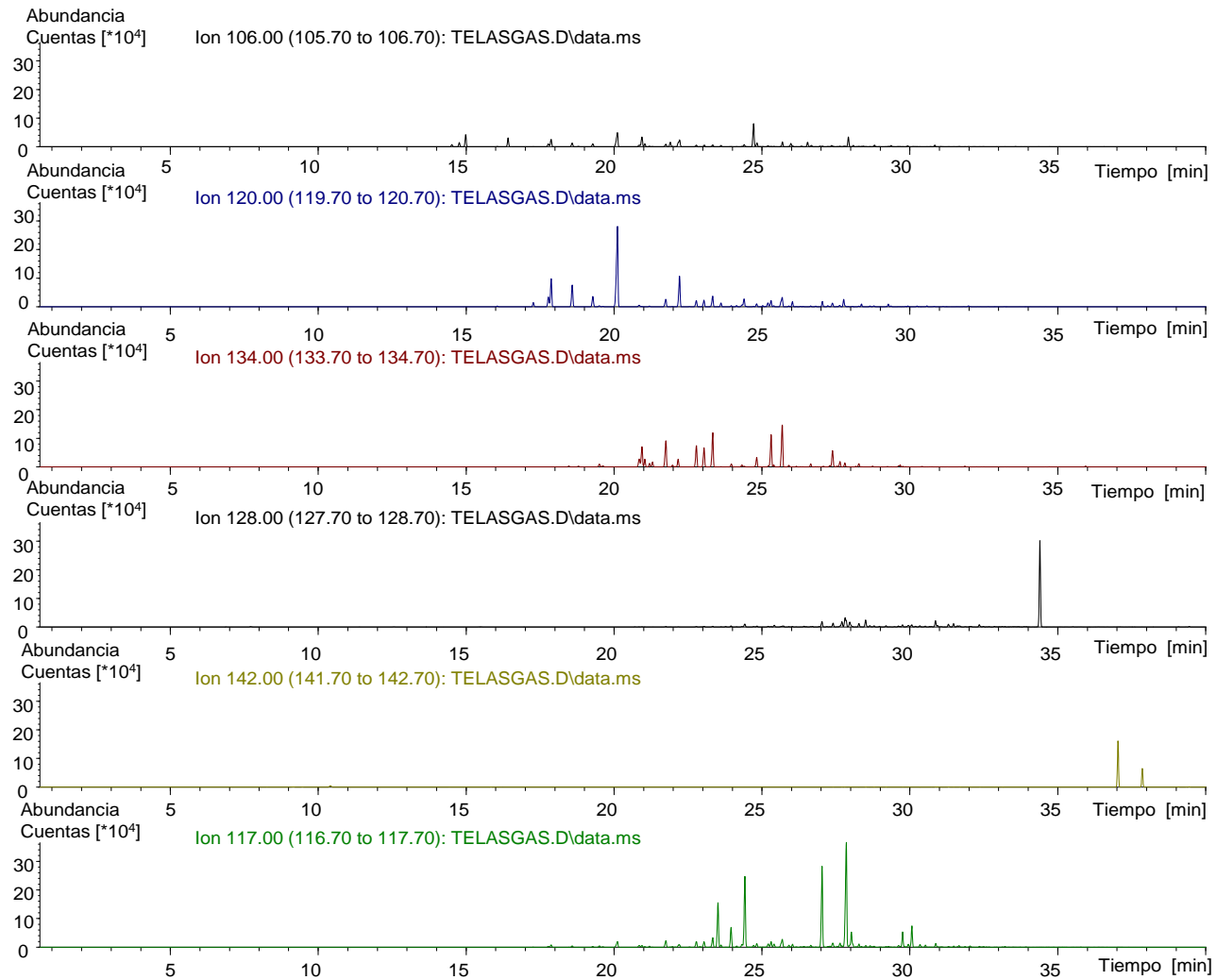
**Figura 22.** Fragmentogramas de masas de la madera y el papel quemados sin adicionar gasolina.



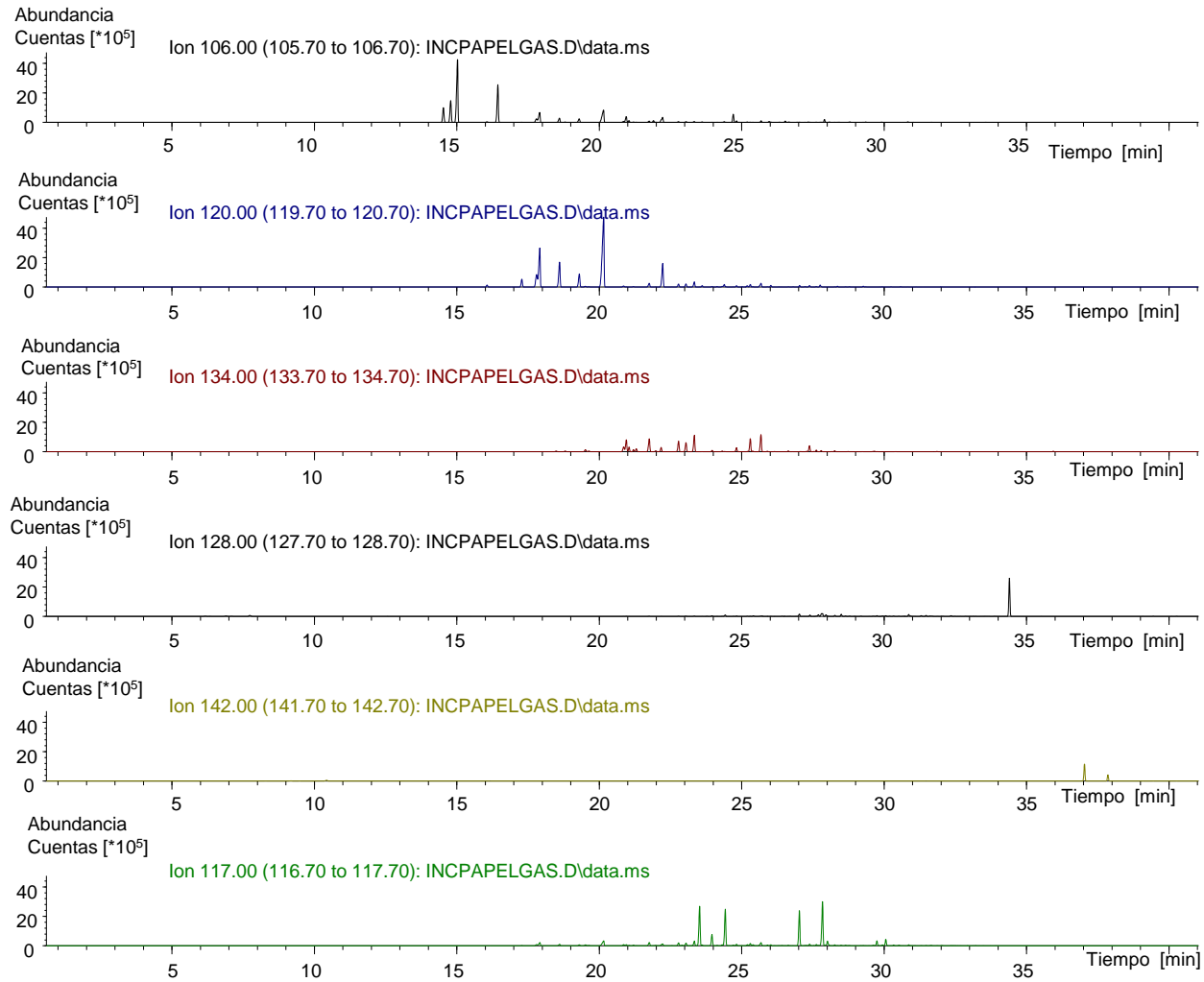
**Figura 23.** Fragmentogramas de masas de los plásticos quemados adicionando gasolina.



**Figura 24.** Fragmentogramas de masas de los textiles quemados adicionando gasolina.



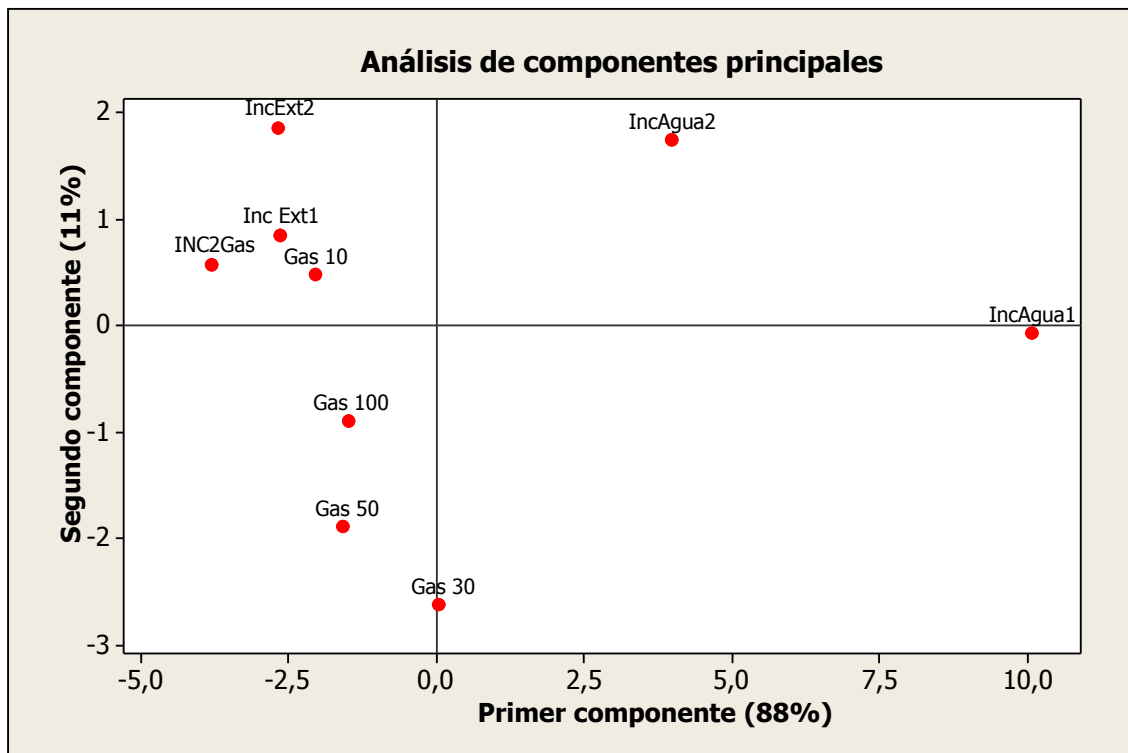
**Figura 25.** Fragmentogramas de masas del papel y la madera quemados adicionando gasolina.



Los compuestos identificados anteriormente (**Tablas 6 - 10**) están presentes en todos los incendios realizados: apagado tapando con papel de aluminio, adicionando agua y utilizando agente extintor. Además, están presentes, también, en la gasolina evaporada en diferentes grados. Por esta razón no se exponen en el cuerpo del trabajo los fragmentogramas restantes; se presentan en la sección de los anexos (**C-G**).

Además, con el área cromatográfica y el tiempo de retención de cada compuesto identificado, se realizó un análisis de componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés), que se presenta en la **figura 26**.

**Figura 26.** Análisis de componentes principales para las gasolinas evaporadas y los hidrocarburos aislados de residuos de incendios provocados.



En la **Figura 26**, cerca de la gasolina evaporada en mayor grado (hasta el 10%); se observa un grupo de elementos correspondientes a los incendios apagados con agente extintor y tapándolos con papel aluminio, lo que es lógico debido a que en un incendio el acelerante presenta evaporación. Por otro lado, no fue posible agrupar los incendios apagados con agua puesto que el área correspondiente a cada pico cromatográfico es bastante diferente a la de los demás incendios.

En los **Anexos A y B**, se presentan, los cromatogramas de las gasolinas evaporadas y los extractos de residuos de los incendios provocados.

El instrumento de muestreo y las condiciones de extracción resultaron ser útiles para el desarrollo del trabajo y la determinación de uso de gasolina con la finalidad de provocar un incendio, debido a que fue posible identificar 22 compuestos típicos de gasolinas que además, son comparables con los reportados en la literatura como representativos para que un analista forense pueda indicar el posible dolo en un incidente con fuego [1,33]

## 5. CONCLUSIONES

Se desarrolló un instrumento de muestreo de residuos de incendios maliciosos, que permitió realizar su simulación y la extracción por HS-SPME, de una manera sencilla y con la precaución de cuidar la fibra. Sin embargo, es importante resaltar que parte del éxito de aplicación dependerá de la experticia del técnico encargado de la recolección de la muestra.

Se encontraron las mejores condiciones para la extracción HS-SPME de compuestos típicos de gasolinas, usando una fibra de poli(dimetilsilixano); estas condiciones fueron: temperatura de equilibrio térmico, 60°C y tiempo de exposición de la fibra, 15 min.

En los incendios provocados sin adicionar gasolina como acelerador (blanco negativo de incendio), no se detectaron compuestos que pudieran generar falsos positivos, lo que facilitó establecer, si un incendio fue provocado o no, según los compuestos típicos de gasolinas que se encontraron en los residuos. Al realizar la quema de los elementos de la matriz, por separado, sin adicionar acelerante, se pudo determinar que la combustión de las sustancias de la matriz, no genera compuestos que puedan dar paso a falsos positivos.

La baja intensidad de los picos cromatográficos de los C2-naftalenos ( $m/z$  156) dificultó la identificación de estos compuestos en los cromatogramas de las gasolinas evaporadas, por lo que estos compuestos no se tuvieron en cuenta para indicar la presencia de gasolina en los residuos.

Al apagar los incendios, usando tres mecanismos diferentes, e identificando los compuestos característicos en los residuos, se estableció que el modo de apagado del incendio no generó cambio significativo en los componentes típicos de gasolinas presentes. Aunque se observó una variación en el área de cada pico cromatográfico, los compuestos *target* se lograron identificar en todos los incendios.

Se identificaron 22 compuestos típicos de gasolinas en los residuos del incendio, y que sirven como evidencia para indicar que el fuego fue provocado.

Fue posible agrupar algunos de los incendios provocados según su grado de evaporación y su proximidad a los resultados para la gasolina evaporada hasta el 10% como se observó en el análisis PCA.

Es posible determinar la presencia de gasolina en los residuos de los incendios provocados y acelerados con ese combustible.

## BIBLIOGRAFÍA

1. STAUFFER, E., DOLAN, J. y NEWMAN, R. *Fire Debris Analysis*. 1ª Ed., Academic Press, San Diego, 2007, pp. 1- 617.
2. *National fire protection association. NFPA*. [En línea] Disponible en: <http://www.nfpa.org/arson>. Consultado el 25 de junio de 2014.
3. *Intentional fires. National fire protection association. NFPA*. [En línea] Disponible en: <http://www.nfpa.org/arson>. Consultado el 25 de junio 2014.
4. DIGUESIPPI, C., JACOBS, D., PHELAN, K., MICKALIDE, A. y ORMANDY, D. Housing Interventions and Control of Injury-Related Structural Deficiencies: A Review of the Evidence. *Journal of Public Health Management and Practice*, 16 (2010), pp. 34-43.
5. NEWTON, D. *Forensic Chemistry*. 1ª Ed., Facts on file. New York, 2007, pp. 100-115.
6. McNAIR, H. *Cromatografía de gases*. 1ª Ed., Secretaria general de la OEA. Washington, 1981, pp. 3-20.
7. SKOOG, D., HOLLER, J. y NIEMAN, T. *Principios de análisis instrumental*. 5ª ed., McGraw Hill, Madrid, 2001, pp. 269-277; 537-542; 730-740; 759.
8. STASHENKO, E. y MARTÍNEZ, J. ¿Cuántos componentes hay en una mezcla? Respuesta cromatográfica. *Scientia Chromatographica*, 1(2009), pp. 23-33.
9. STASHENKO, E. y MARTÍNEZ, J. GC y GC-MS: Configuración del equipo versus aplicaciones. *Scientia Chromatographica*, 2 (2010), pp.23-46.
10. STASHENKO, E. y MARTÍNEZ, J. Algunos consejos útiles para el análisis cromatográfico de compuestos orgánicos volátiles. *Scientia Chromatographica*, 3 (2011), pp. 199-221.
11. STASHENKO, E. y MARTÍNEZ, J. Separar, fragmentar e integrar: la rutina de un análisis GC-MS. Patrones de fragmentación de moléculas orgánicas. *Scientia Chromatographica*, 2 (2010), pp. 5-12.

12. STASHENKO, E. y MARTÍNEZ, J. Aspectos prácticos en la ionización con electrones en la obtención de espectros de masas y su interpretación. *Scientia Chromatographica*, 1 (2009), pp.19-36.
13. STASHENKO, E. y MARTÍNEZ, J. Algunos aspectos de la detección en cromatografía de gases y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Selectividad e identificación. *Scientia Chromatographica*, 1 (2009), pp. 29-45.
14. MESTER, Z., STURGEON, R. y PAULISZYN, J. Solid-phase microextraction as a tool for trace element speciation. *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001), pp. 233-260.
15. PAWLISZYN, J., Solid-phase microextraction, theory and practice. 1ª ed., John Wiley & Sons, New York, 1997, pp. 15-27; 141-180.
16. ASTM International E2154-01 *Standard practice for separation and concentration of ignitable liquid residues from fire debris samples by passive headspace concentration with solid-phase microextraction (SPME)*. [En línea] Disponible en: [enterprise.astm.org](http://enterprise.astm.org). Consultado el 15 de enero de 2014.
17. ASTM International E1618-11 *Standard test method for ignitable liquid residues in extracts from fire debris samples by gas chromatography-mass spectrometry*. [En línea] Disponible en: [enterprise.astm.org](http://enterprise.astm.org). Consultado el 15 de enero de 2014.
18. HOWARD, J. y McKAGUE, A. A fire investigation involving combustion of carpet material. *Journal of Forensic Science*, 29 (1984), pp. 912-922.
19. NEWMAN, R., DIETZ, W. y LOTHBRIDGE, K. The use of activated charcoal strips for fire debris extractions by passive diffusion. *Journal of Forensic Science*, 41 (1996), pp. 361-370.
20. KIÄRKKIÄINEN, M., SEPPÄLÄ, I. y HIMBERG, K. Detection of trace levels of gasoline in arson cases by GC-MS with an automatic on-line thermal desorber. *Journal of Forensic Science*, 39 (1994), pp. 186-193.

21. BORUSIEWICZ, R., ZADORA, G. y ZIEBA-PALUS, J. Application of head space analysis with passive adsorption for forensic purposes in the automated thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry system. *Chromatographia*, 60 (2004), pp. 133-142.
22. LENNARD C., TRISTAN, R., MARGOT, P. y HUBER, K. A GC-MS database of target compound chromatograms for the identification of arson accelerants. *Science & Justice*, 35 (1995), pp. 19-30.
23. GILBERT, M. The use of individual extracted ion profiles versus summed extracted ion profiles in fire debris analysis. *Journal of Forensic Science*, 43 (1998), pp. 871-876.
24. ALMIRALL, J., BRUNA, J. y FURTON, K. The recovery of accelerants in aqueous samples from fire debris using SPME. *Science & Justice*, 36 (1996), pp. 283-287.
25. FURTON, K., ALMIRALL, J. y BRUNA, J. A novel method for analysis of gasoline from fire debris using headspace solid-phase microextraction. *Journal of Forensic Science*, 41 (1996), pp. 12-22.
26. STURARO, A., VIANELLO, A., DENTI, P. y RELLA, R. Fire debris analysis and scene reconstruction. *Science & Justice*, 53 (2013), pp. 201-205.
27. LI, Y., LIAGN, D. y SHEN, H. An analysis of background interference on fire debris. *Procedia Engineering*, 52 (2013), pp. 664-670.
28. McCURDY, R., ATWELL, T. y COLE, M. The use of vapor phase ultra-violet spectroscopy for the analysis of arson accelerants in the fire scene debris. *Forensic Science International*, 123 (2001), pp. 191-201.
29. BAECHLER, S., COMMENT, S. y DELÉMONT, O. Extraction and concentration of vapors from fire debris for forensic purposes: Evaluation of the use of Radiello passive air sampler. *Talanta*, 82 (2010), pp. 1247-1253.

- 30.** SALGUEIRO, P., BORGES, C. y BETANCOURT da SILVA, R. Valid internal standard technique for arson detection based on gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1257 (2012), pp. 189-194.
- 31.** DOLAN, J. Recent advances in the applications of forensic science to fire debris analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376 (2003), pp. 1168-1171.
- 32.** TAYLOR, C., ROSENHAN, A., RAINES, J. y RODRIGUEZ, J. An arson investigation by using comprehensive two-dimensional gas chromatography – quadrupole mass spectrometry. *Forensic Research*, 3 (2012), pp. 1-8.
- 33.** FETTIG, I., KRÜGER, S., DEUBEL, J. H., WERREL, M., RASPE, T. y PIECHOTTA, C. Evaluation of a headspace solid-phase microextraction method for the analysis of ignitable liquids in fire debris. *Journal of Forensic Science*, 59 (2014), pp. 743-749.
- 34.** HERNÁNDEZ, F. Montaje de una técnica analítica para la determinación de acelerantes en residuos de incendios provocados. Tesis de pregrado. Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander. 2000, pp. 24-141.

## BIBLIOGRAFÍA

ALMIRALL, J., BRUNA, J. y FURTON, K. The recovery of accelerants in aqueous samples from fire debris using SPME. *Science & Justice*, 36 (1996), pp. 283-287.

ASTM International E1618-11 *Standard test method for ignitable liquid residues in extracts from fire debris samples by gas chromatography-mass spectrometry*. [En línea] Disponible en: [enterprise.astm.org](http://enterprise.astm.org). Consultado el 15 de enero de 2014.

ASTM International E2154-01 *Standard practice for separation and concentration of ignitable liquid residues from fire debris samples by passive headspace concentration with solid-phase microextraction (SPME)*. [En línea] Disponible en: [enterprise.astm.org](http://enterprise.astm.org). Consultado el 15 de enero de 2014.

BAECHLER, S., COMMENT, S. y DELÉMONT, O. Extraction and concentration of vapors from fire debris for forensic purposes: Evaluation of the use of Radiello passive air sampler. *Talanta*, 82 (2010), pp. 1247-1253.

BORUSIEWICZ, R., ZADORA, G. y ZIEBA-PALUS, J. Application of head space analysis with passive adsorption for forensic purposes in the automated thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry system. *Chromatographia*, 60 (2004), pp. 133-142.

DIGUESIPPI, C., JACOBS, D., PHELAN, K., MICKALIDE, A. y ORMANDY, D. Housing Interventions and Control of Injury-Related Structural Deficiencies: A Review of the Evidence. *Journal of Public Health Management and Practice*, 16 (2010), pp. 34-43.

DOLAN, J. Recent advances in the applications of forensic science to fire debris analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376 (2003), pp. 1168-1171.

FETTIG, I., KRÜGER, S., DEUBEL, J. H., WERREL, M., RASPE, T. y PIECHOTTA, C. Evaluation of a headspace solid-phase microextraction method for the analysis of ignitable liquids in fire debris. *Journal of Forensic Science*, 59 (2014), pp. 743-749.

FURTON, K., ALMIRALL, J. y BRUNA, J. A novel method for analysis of gasoline from fire debris using headspace solid-phase microextraction. *Journal of Forensic Science*, 41 (1996), pp. 12-22.

GILBERT, M. The use of individual extracted ion profiles versus summed extracted ion profiles in fire debris analysis. *Journal of Forensic Science*, 43 (1998), pp. 871-876.

HERNÁNDEZ, F. Montaje de una técnica analítica para la determinación de acelerantes en residuos de incendios provocados. Tesis de pregrado. Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander. 2000, pp. 24-141.

HOWARD, J. y McKAGUE, A. A fire investigation involving combustion of carpet material. *Journal of Forensic Science*, 29 (1984), pp. 912-922.

*Intentional fires. National fire protection association. NFPA.* [En línea] Disponible en: <http://www.nfpa.org/arson>. Consultado el 25 de junio 2014.

KIÄRKKIÄINEN, M., SEPPÄLÄ, I. y HIMBERG, K. Detection of trace levels of gasoline in arson cases by GC-MS with an automatic on-line thermal desorber. *Journal of Forensic Science*, 39 (1994), pp. 186-193.

LENNARD C., TRISTAN, R., MARGOT, P. y HUBER, K. A GC-MS database of target compound chromatograms for the identification of arson accelerants. *Science & Justice*, 35 (1995), pp. 19-30.

LI, Y., LIANG, D. y SHEN, H. An analysis of background interference on fire debris. *Procedia Engineering*, 52 (2013), pp. 664-670.

McCURDY, R., ATWELL, T. y COLE, M. The use of vapor phase ultra-violet spectroscopy for the analysis of arson accelerants in the fire scene debris. *Forensic Science International*, 123 (2001), pp. 191-201.

McNAIR, H. Cromatografía de gases. 1ª Ed., Secretaria general de la OEA. Washington, 1981, pp. 3-20.

MESTER, Z., STURGEON, R. y PAULISZYN, J. Solid-phase microextraction as a tool for trace element speciation. *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001), pp. 233-260.

*National fire protection association. NFPA.* [En línea] Disponible en: <http://www.nfpa.org/arson>. Consultado el 25 de junio de 2014.

NEWMAN, R., DIETZ, W. y LOTHRIDGE, K. The use of activated charcoal strips for fire debris extractions by passive diffusion. *Journal of Forensic Science*, 41 (1996), pp. 361-370.

NEWTON, D. *Forensic Chemistry*. 1ª Ed., Facts on file. New York, 2007, pp. 100-115.

PAWLISZYN, J., Solid-phase microextraction, theory and practice. 1ª ed., John Wiley & Sons, New York, 1997, pp. 15-27; 141-180.

SALGUEIRO, P., BORGES, C. y BETANCOURT da SILVA, R. Valid internal standard technique for arson detection based on gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1257 (2012), pp. 189-194.

SKOOG, D., HOLLER, J. y NIEMAN, T. Principios de análisis instrumental. 5ª ed., McGraw Hill, Madrid, 2001, pp. 269-277; 537-542; 730-740; 759.

STASHENKO, E. y MARTÍNEZ, J. ¿Cuántos componentes hay en una mezcla? Respuesta cromatográfica. *Scientia Chromatographica*, 1(2009), pp. 23-33.

STASHENKO, E. y MARTÍNEZ, J. Algunos aspectos de la detección en cromatografía de gases y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Selectividad e identificación. *Scientia Chromatographica*, 1 (2009), pp. 29-45.

STASHENKO, E. y MARTÍNEZ, J. Algunos consejos útiles para el análisis cromatográfico de compuestos orgánicos volátiles. *Scientia Chromatographica*, 3 (2011), pp. 199-221.

STASHENKO, E. y MARTÍNEZ, J. Aspectos prácticos en la ionización con electrones en la obtención de espectros de masas y su interpretación. *Scientia Chromatographica*, 1 (2009), pp.19-36.

STASHENKO, E. y MARTÍNEZ, J. GC y GC-MS: Configuración del equipo versus aplicaciones. *Scientia Chromatographica*, 2 (2010), pp.23-46.

STASHENKO, E. y MARTÍNEZ, J. Separar, fragmentar e integrar: la rutina de un análisis GC-MS. Patrones de fragmentación de moléculas orgánicas. *Scientia Chromatographica*, 2 (2010), pp. 5-12.

STAUFFER, E., DOLAN, J. y NEWMAN, R. *Fire Debris Analysis*. 1ª Ed., Academic Press, San Diego, 2007, pp. 1- 617.

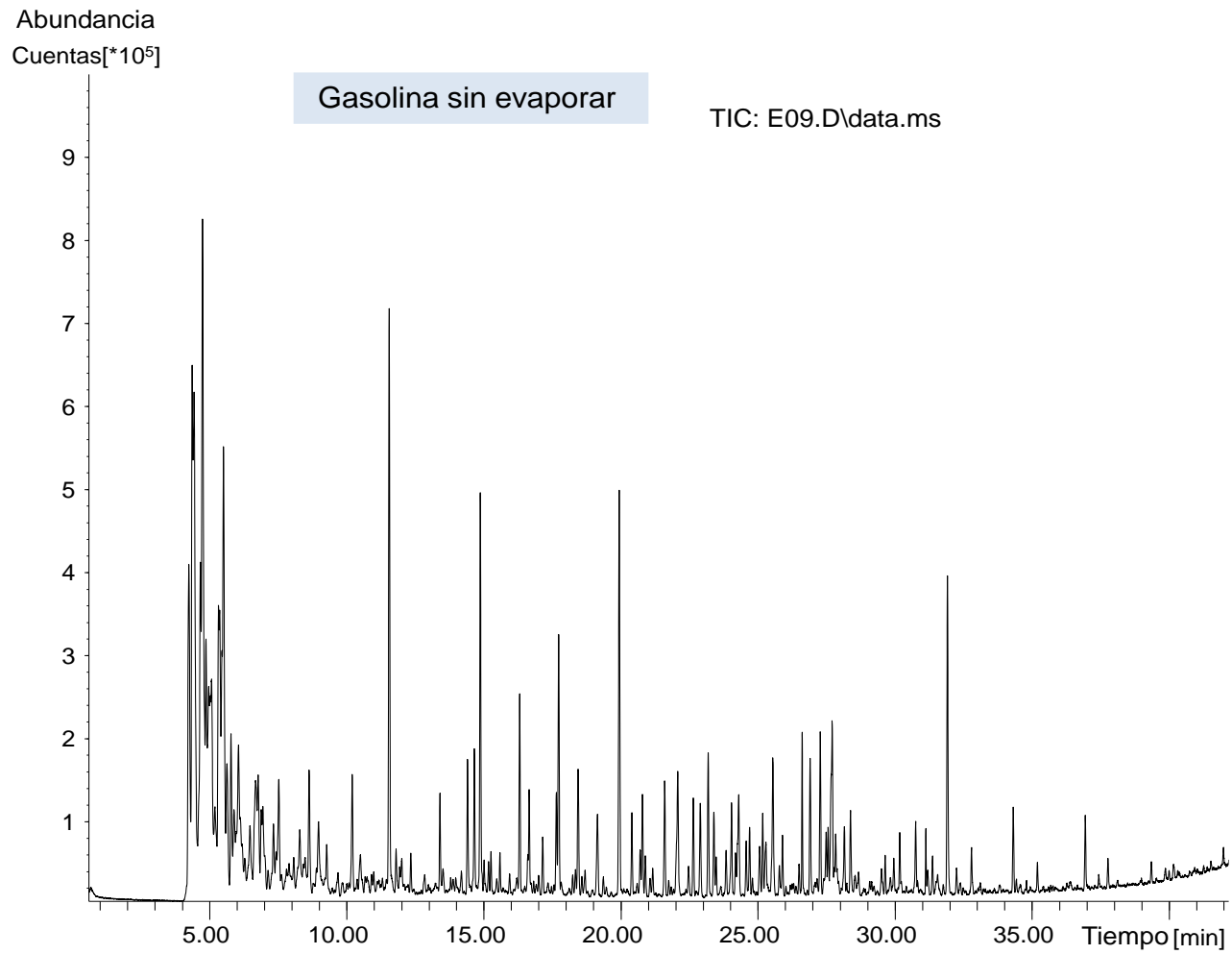
STURARO, A., VIANELLO, A., DENTI, P. y RELLA, R. Fire debris analysis and scene reconstruction. *Science & Justice*, 53 (2013), pp. 201-205.

TAYLOR, C., ROSENHAN, A., RAINES, J. y RODRIGUEZ, J. An arson investigation by using comprehensive two-dimensional gas chromatography – quadrupole mass spectrometry. *Forensic Research*, 3 (2012), pp. 1-8.

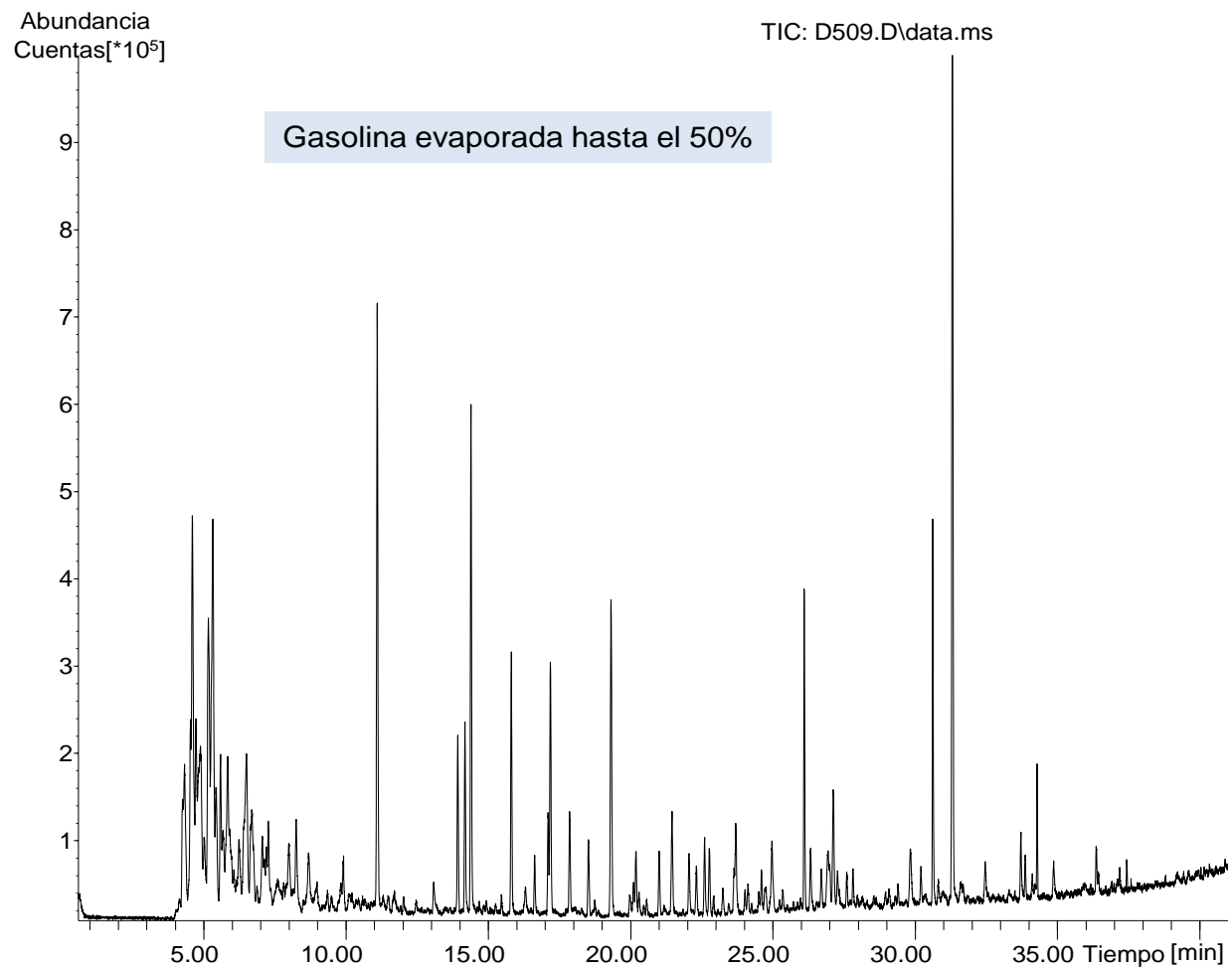
## **ANEXOS**

### **Anexo A**

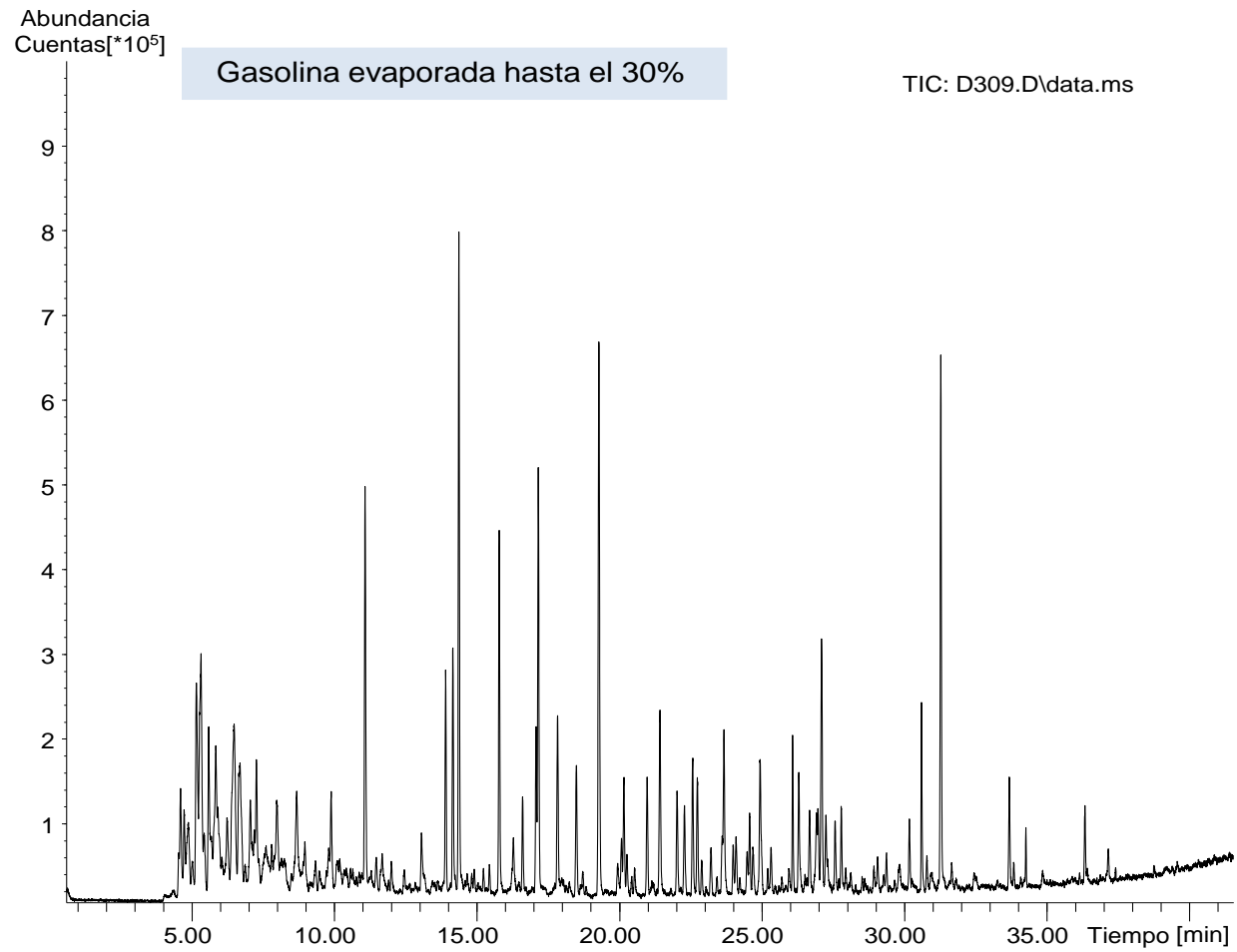
Corrientes iónicas totales de las gasolinas en diferentes grados de evaporación.



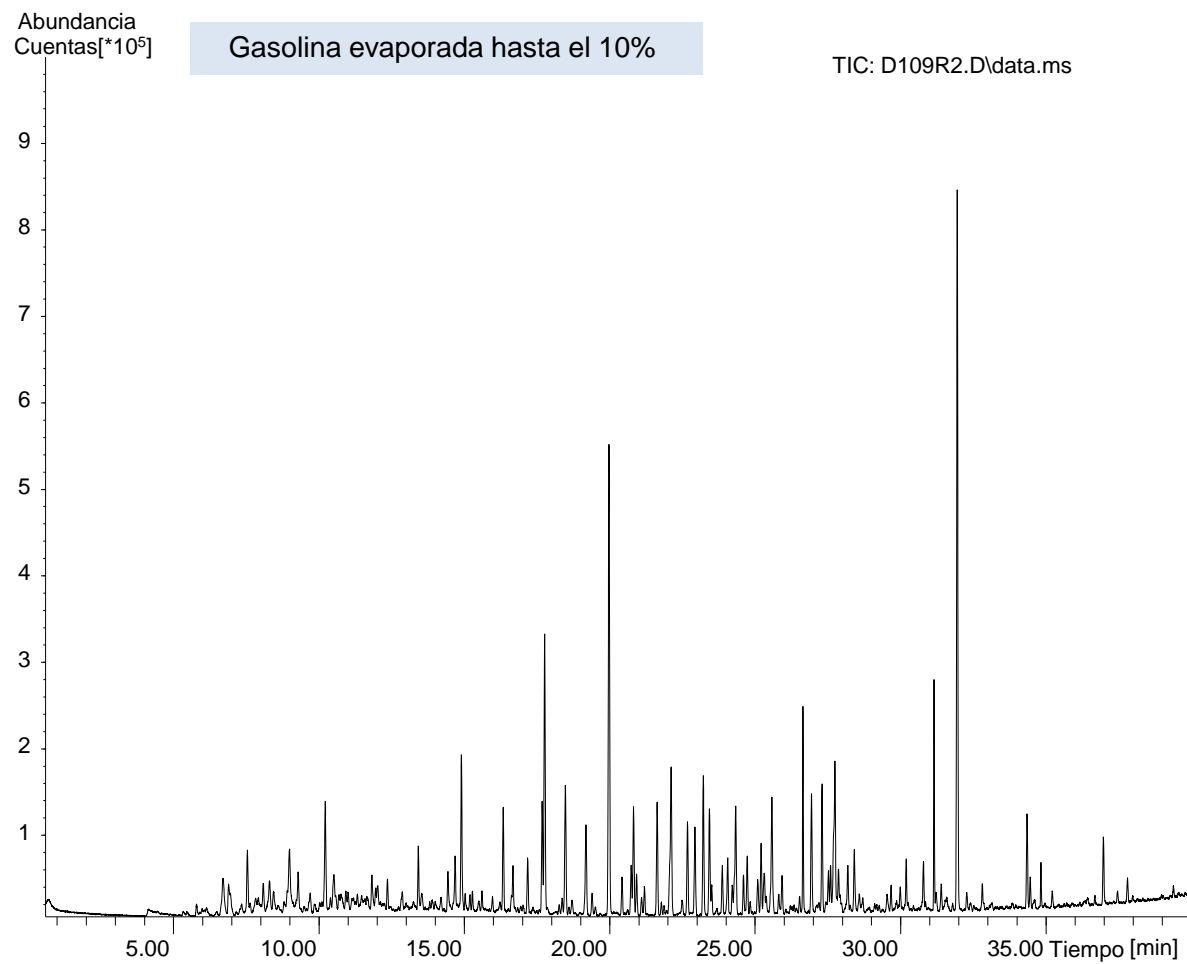
TIC de la gasolina sin evaporar.



TIC de la gasolina evaporada hasta llegar al 50% en peso.



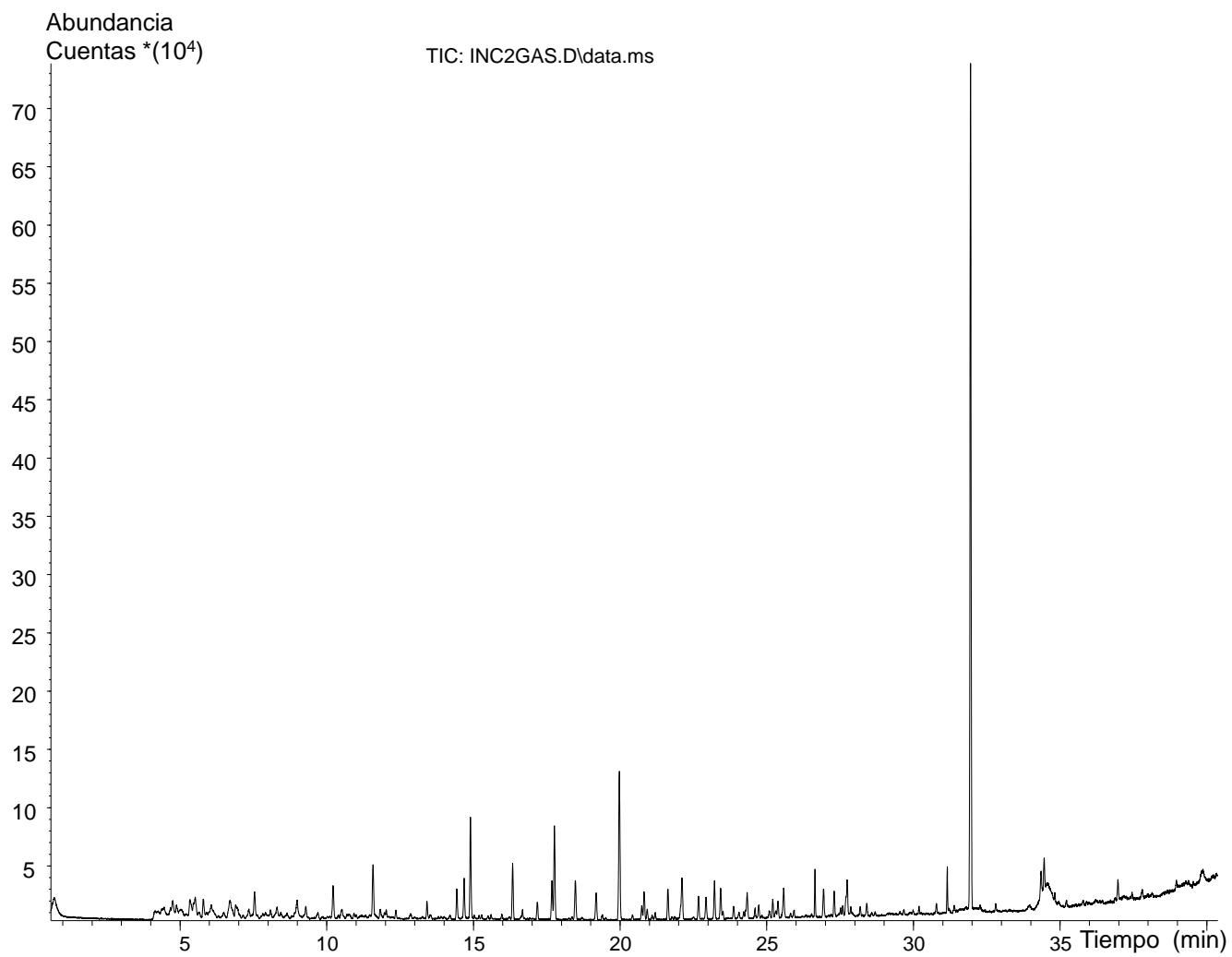
TIC de la gasolina evaporada hasta el 30% en peso.



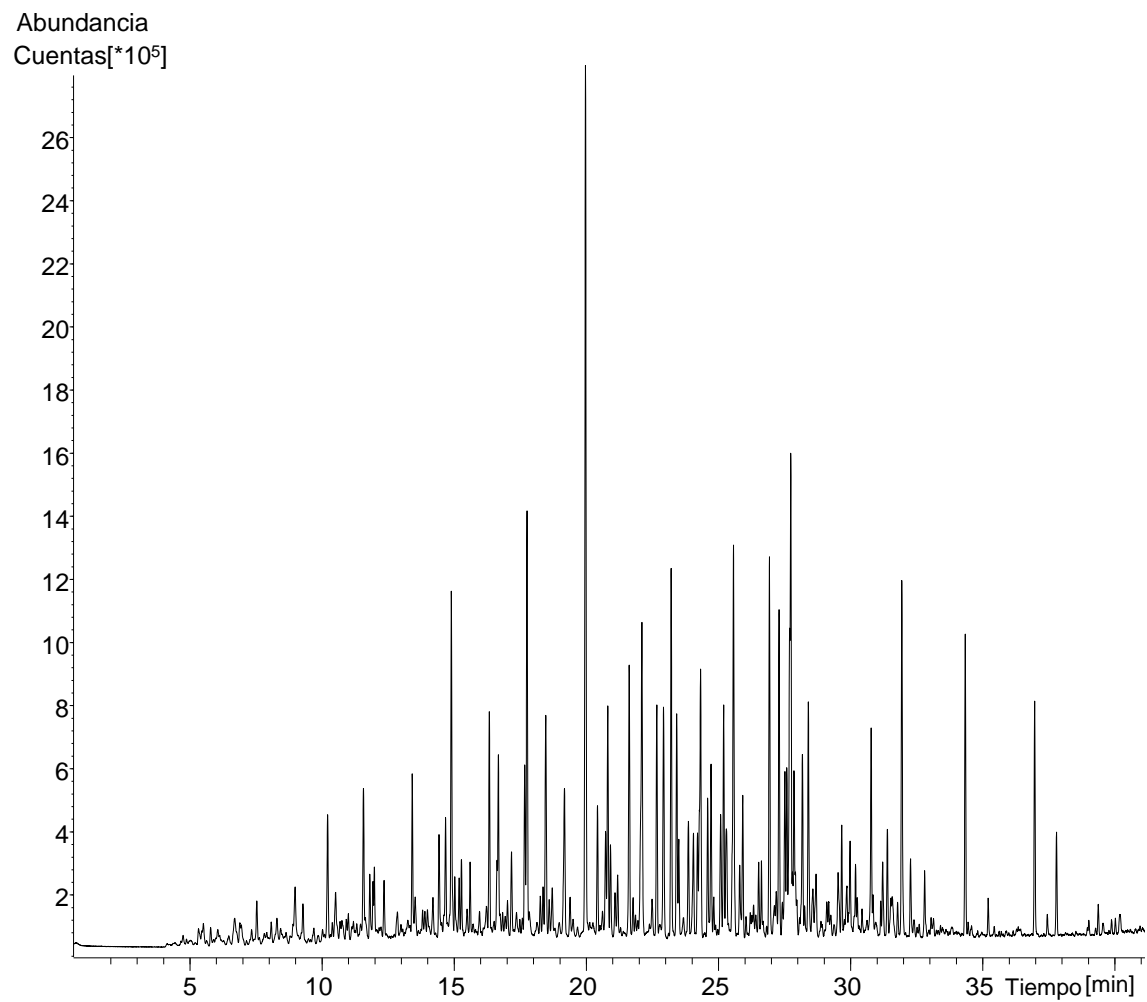
TIC de la gasolina evaporada hasta el 10% en peso.

## **Anexo B**

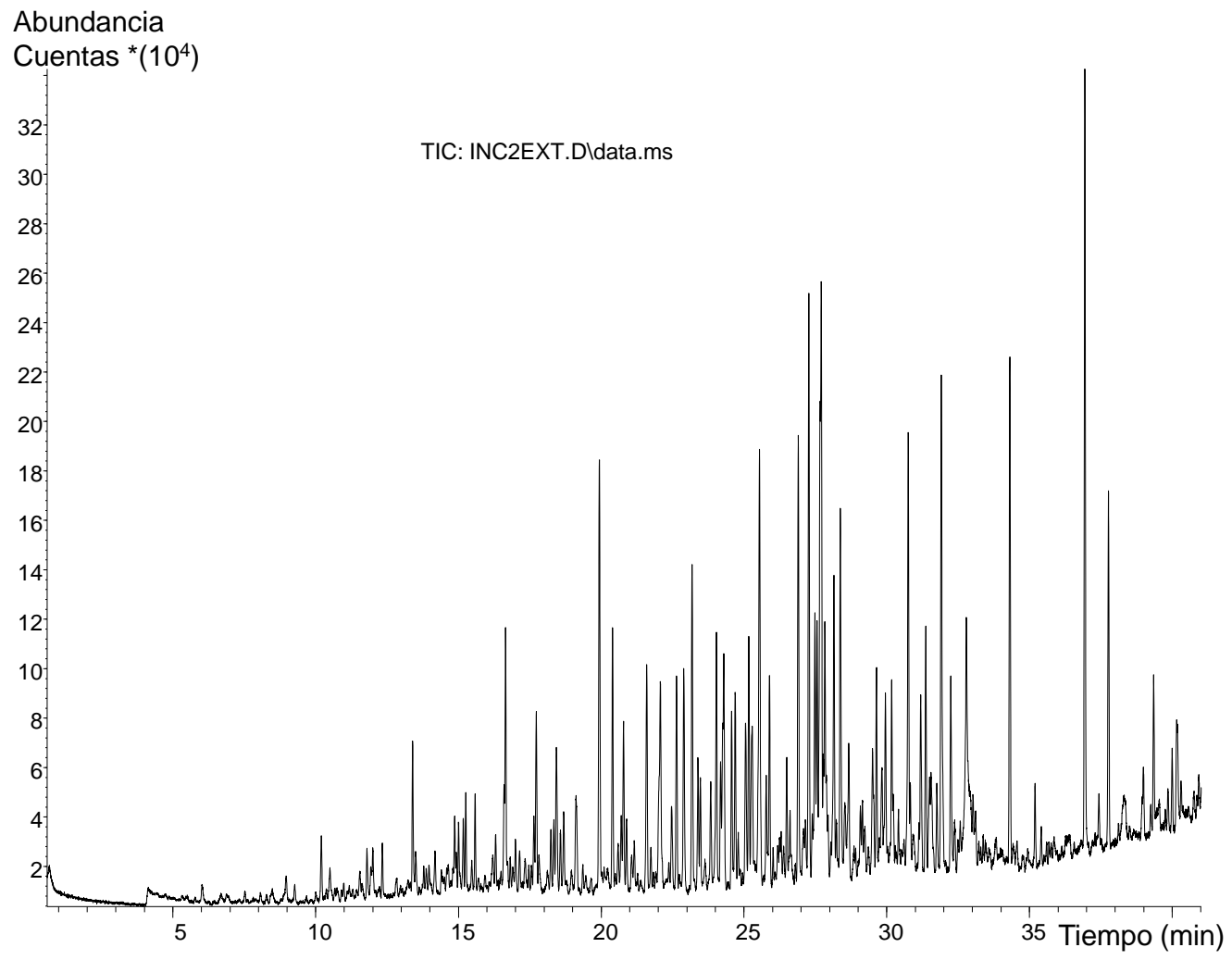
Corrientes iónicas totales de los incendios simulados y los blancos de la matriz y el dispositivo de muestreo.



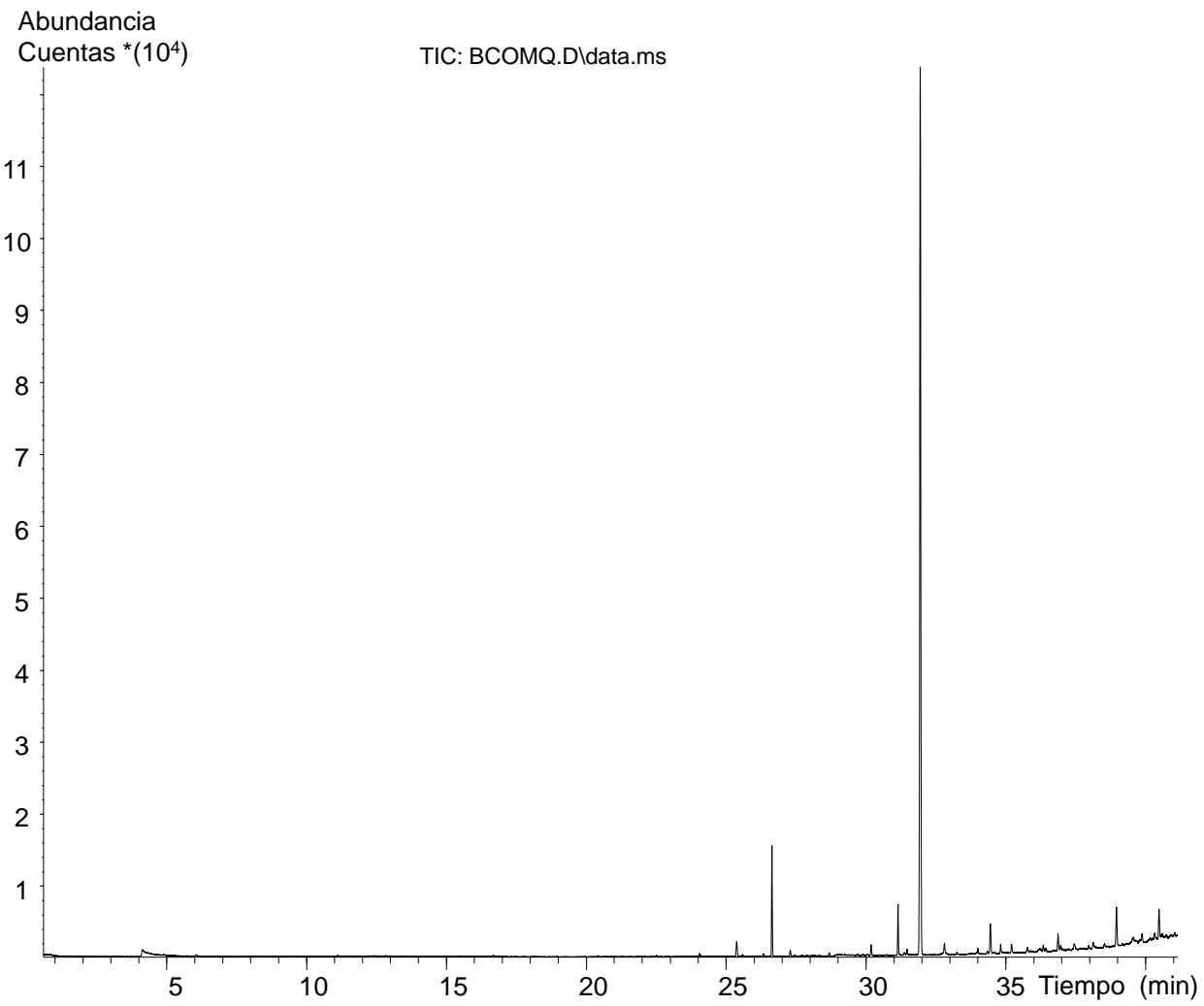
TIC incendio apagado al tapar con papel aluminio.



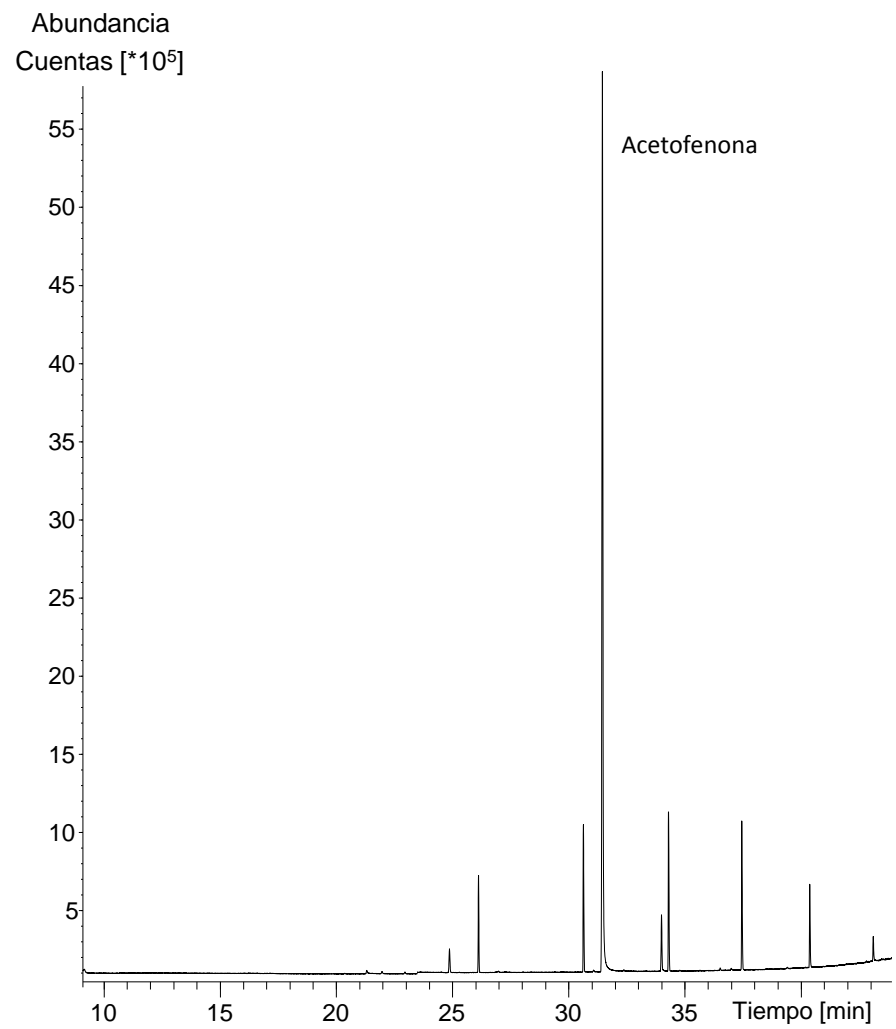
TIC incendio apagado con agua.



TIC incendio apagado con extintor.



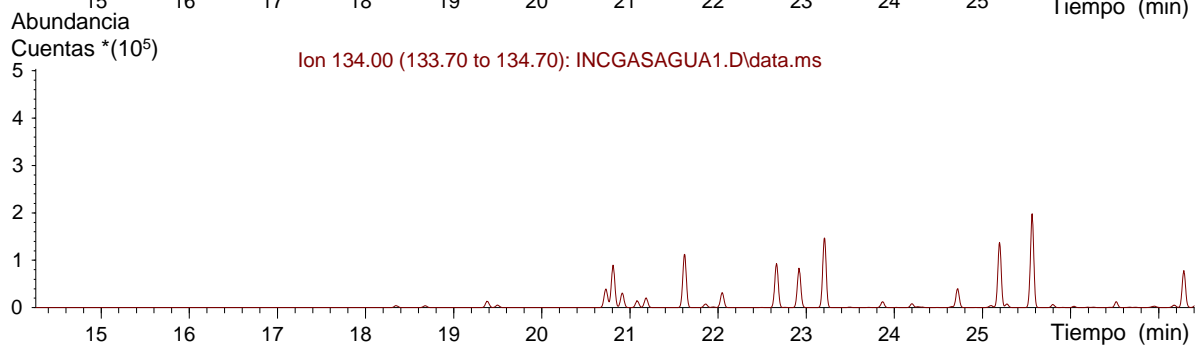
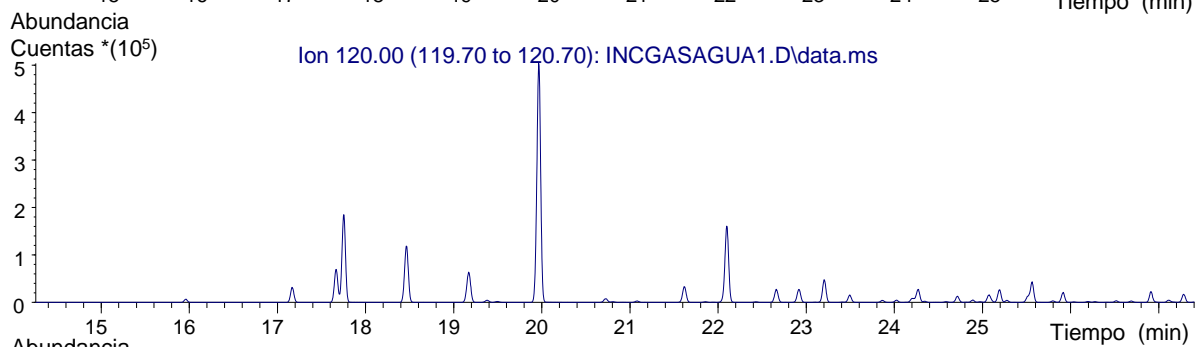
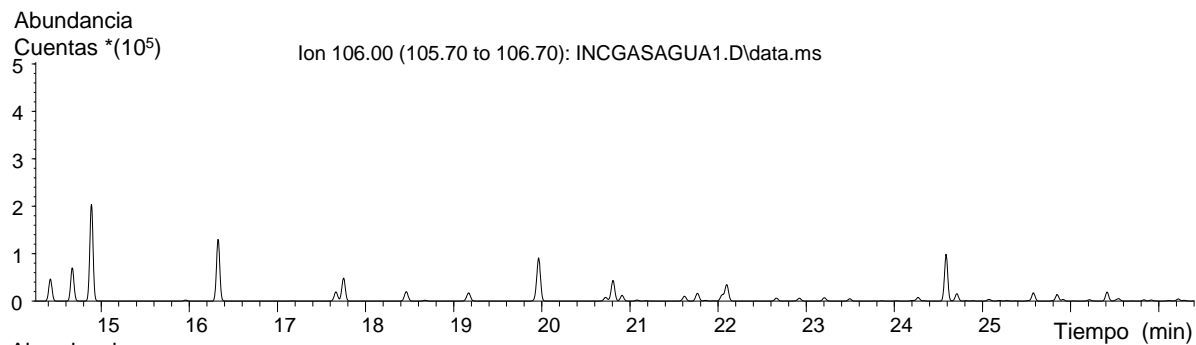
TIC matriz quemada sin adicionar gasolina.



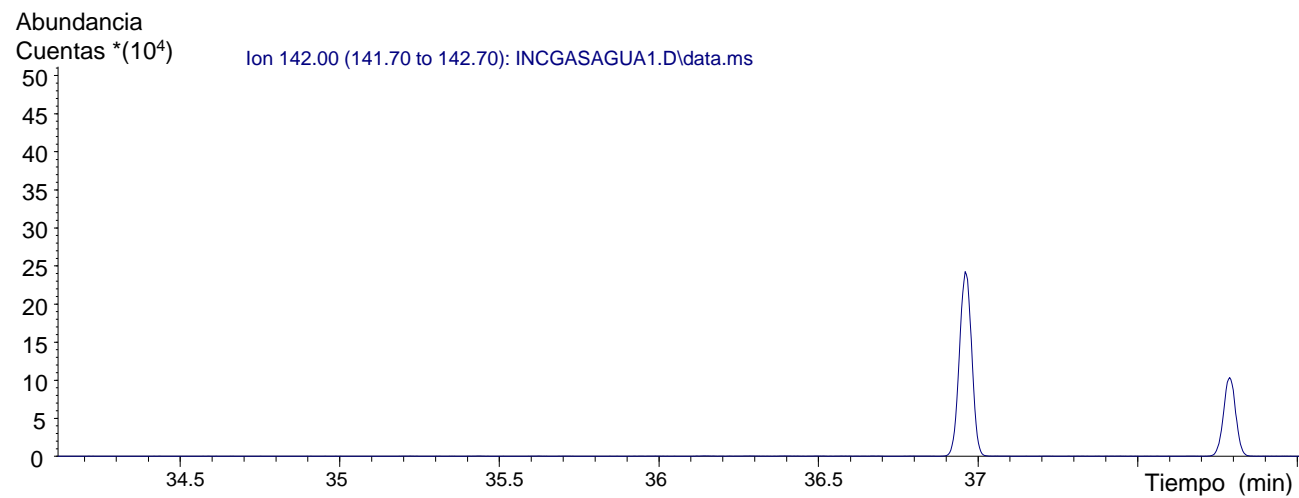
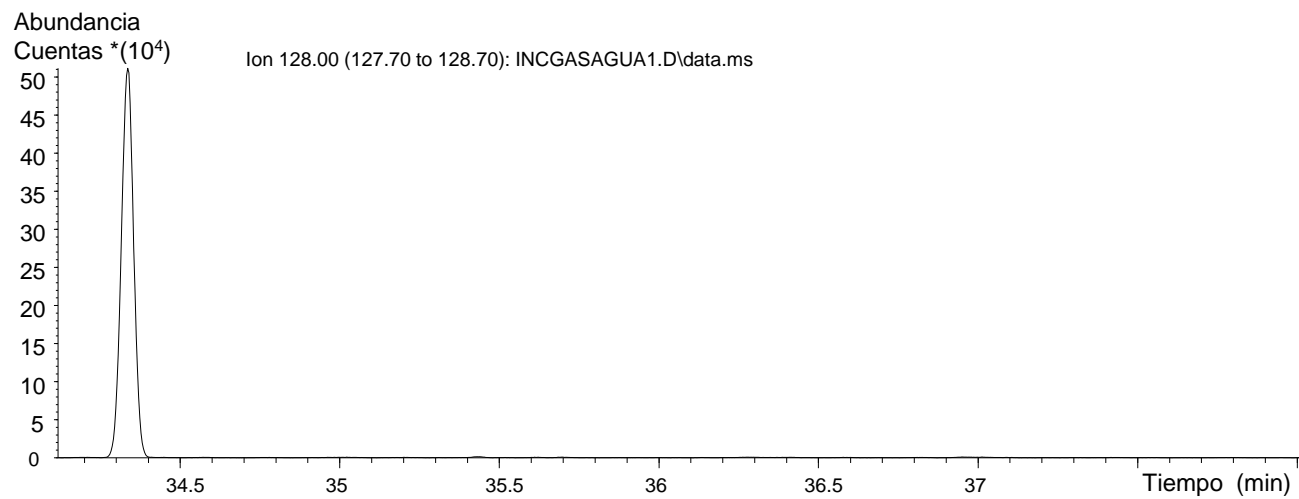
TIC del blanco del dispositivo de muestreo.

## **Anexo C**

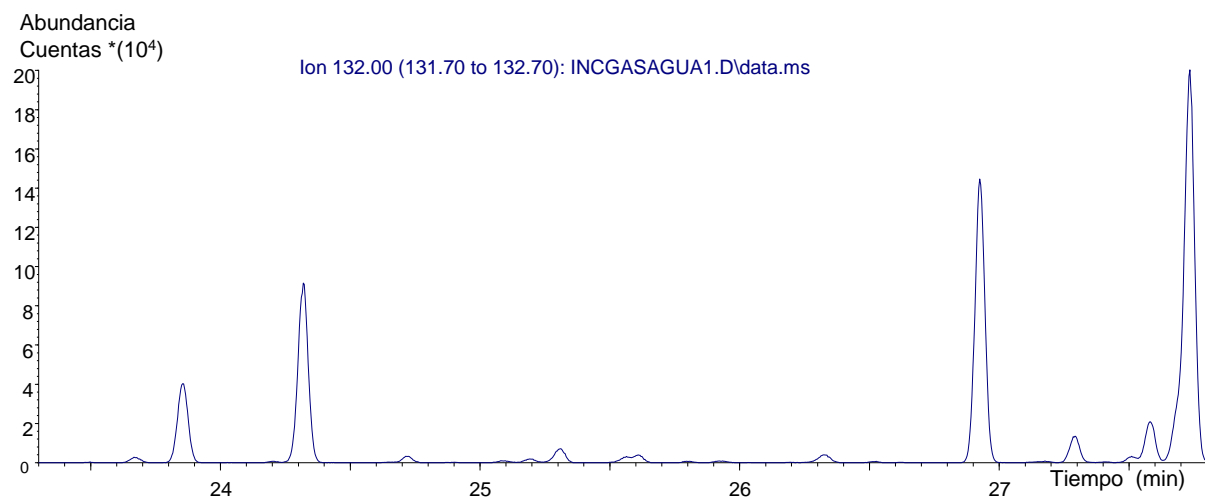
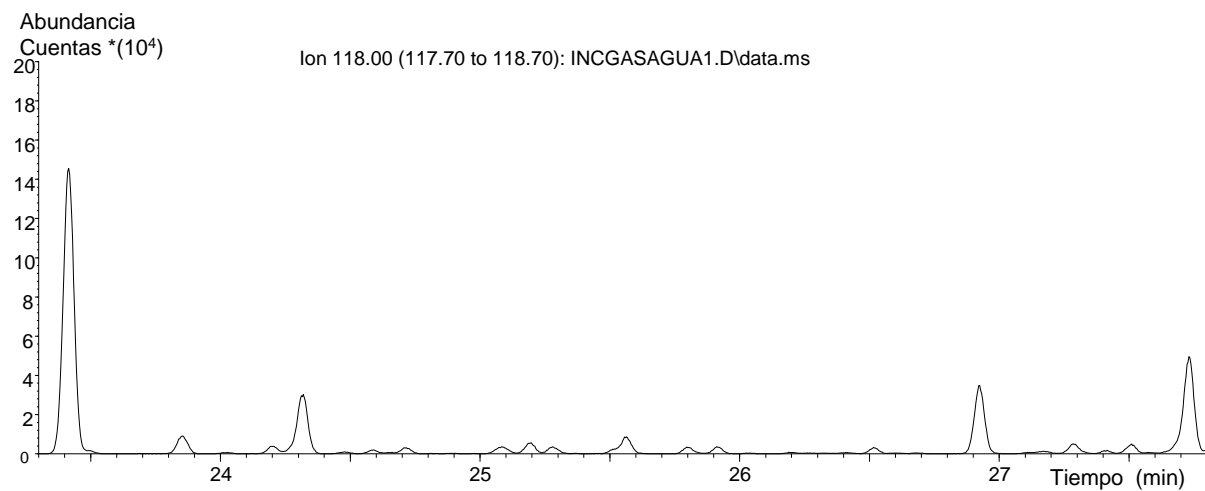
Fragmentogramas de masas del incendio apagado con agua.



Fragmentogramas de masas del incendio apagado con agua ( $m/z$  106, 120 y 134).



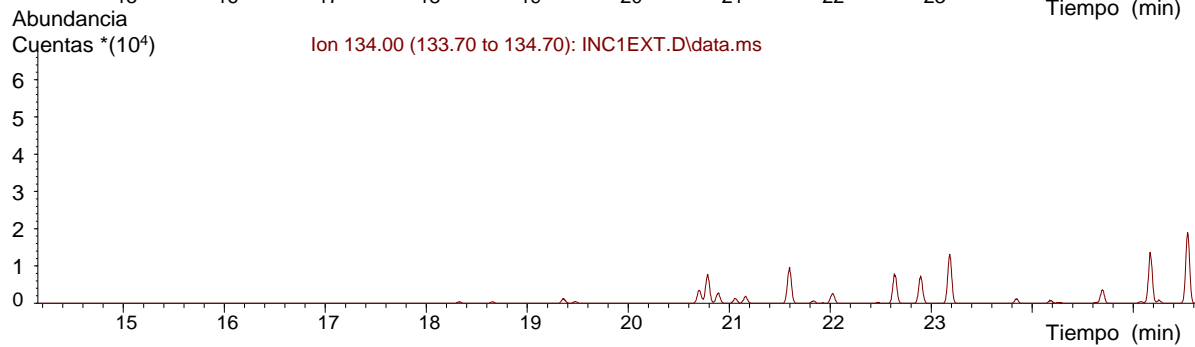
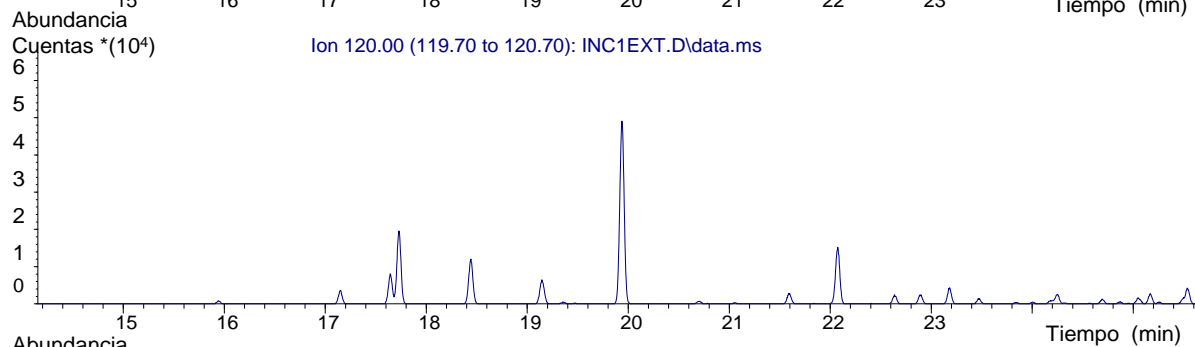
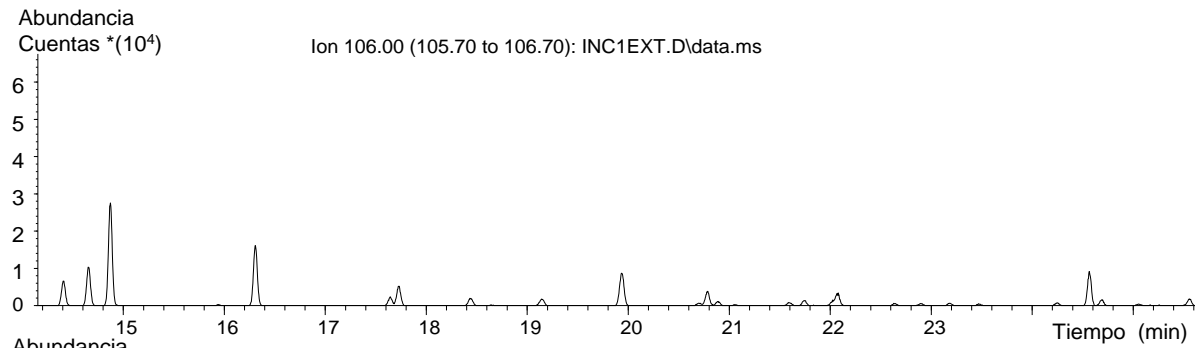
Fragmentogramas de masas del incendio apagado con agua ( $m/z$  128, 148).



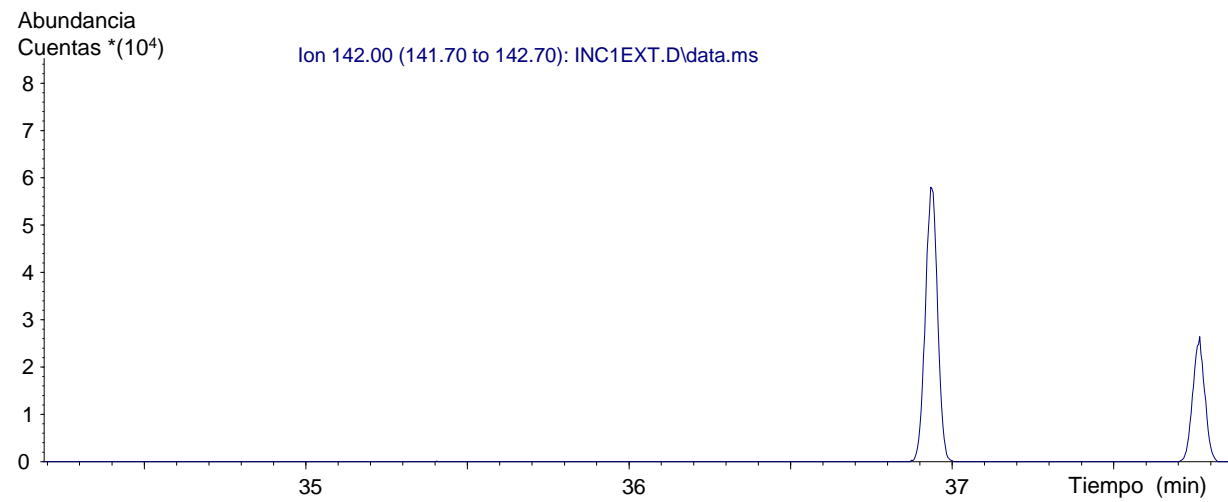
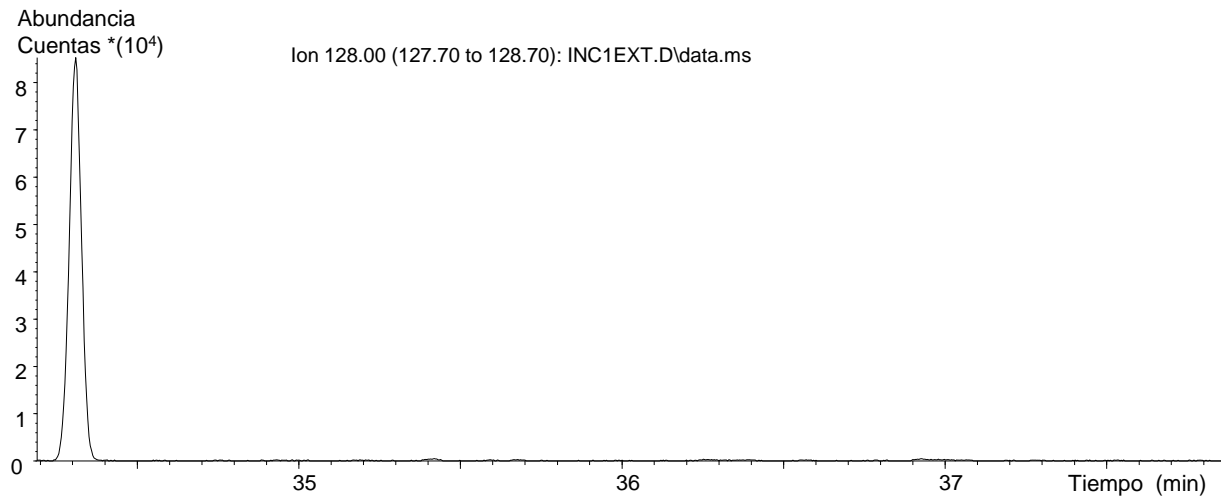
Fragmentogras de masas del incendio apagado con agua ( $m/z$  118, 132).

## **Anexo D**

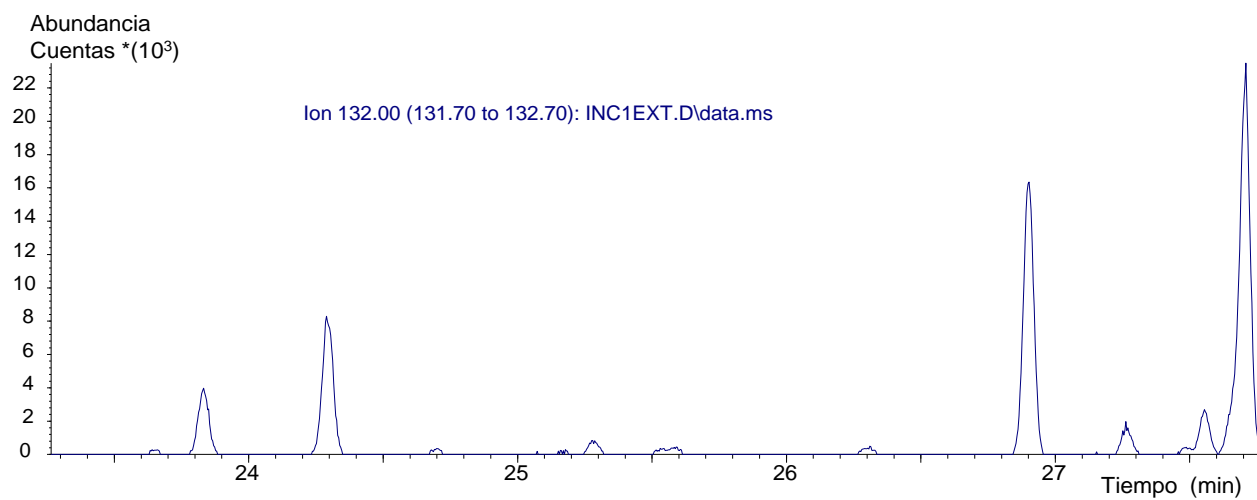
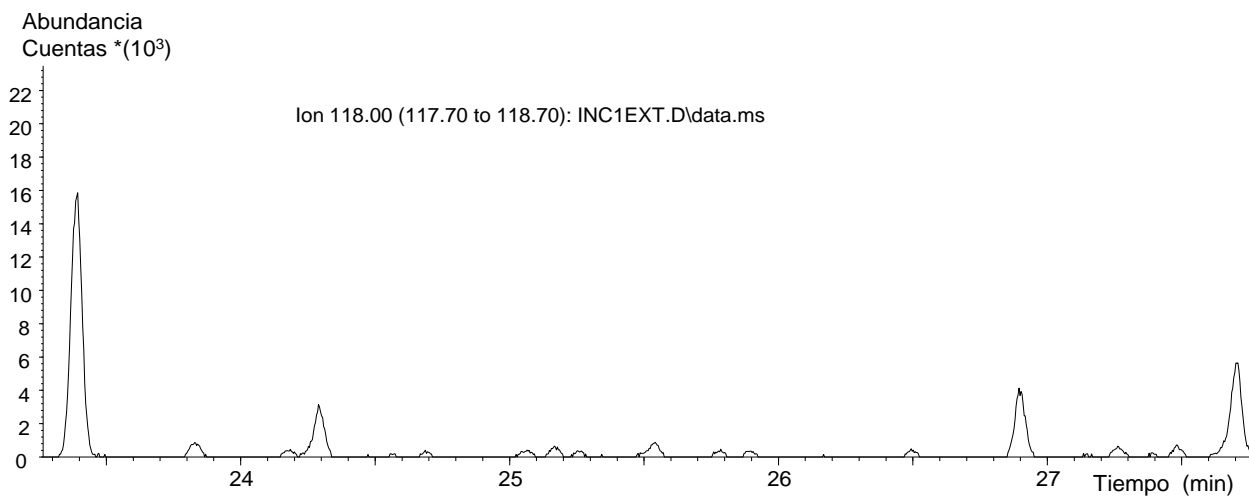
Fragmentogramas de masas del incendio apagado con extintor.



Fragmentogramas de masas del incendio apagado con extintor ( $m/z$  106, 120 y 134).



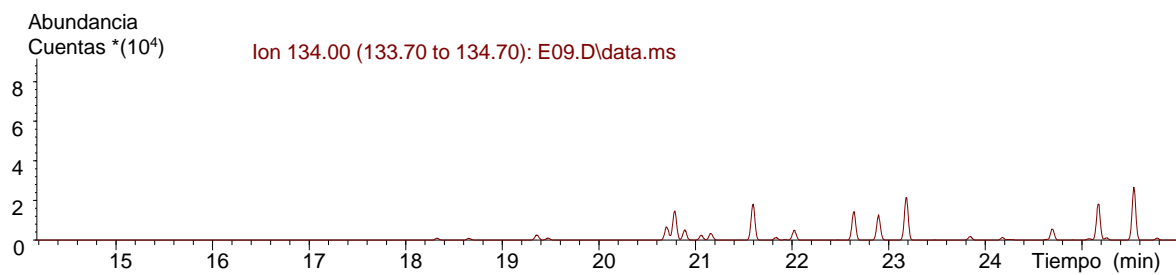
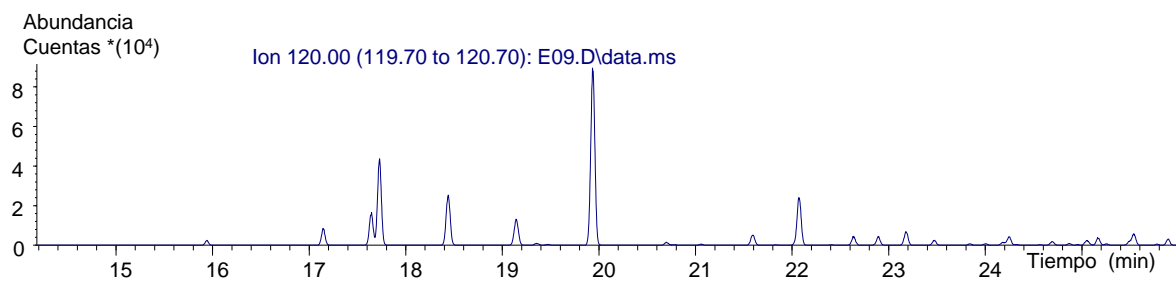
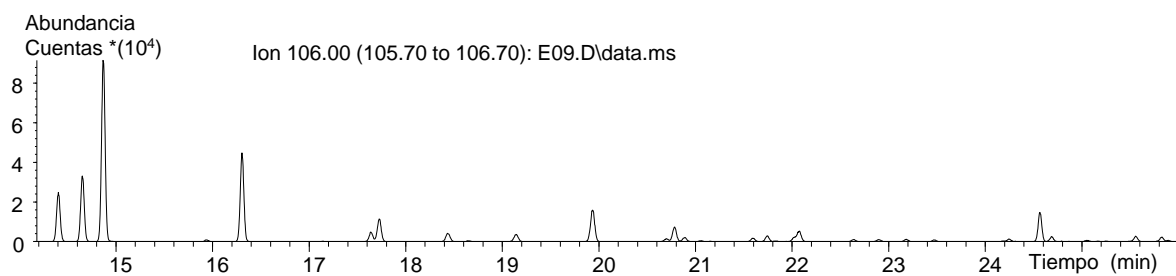
Fragmentogramas de masas del incendio apagado con extintor ( $m/z$  128, 148).



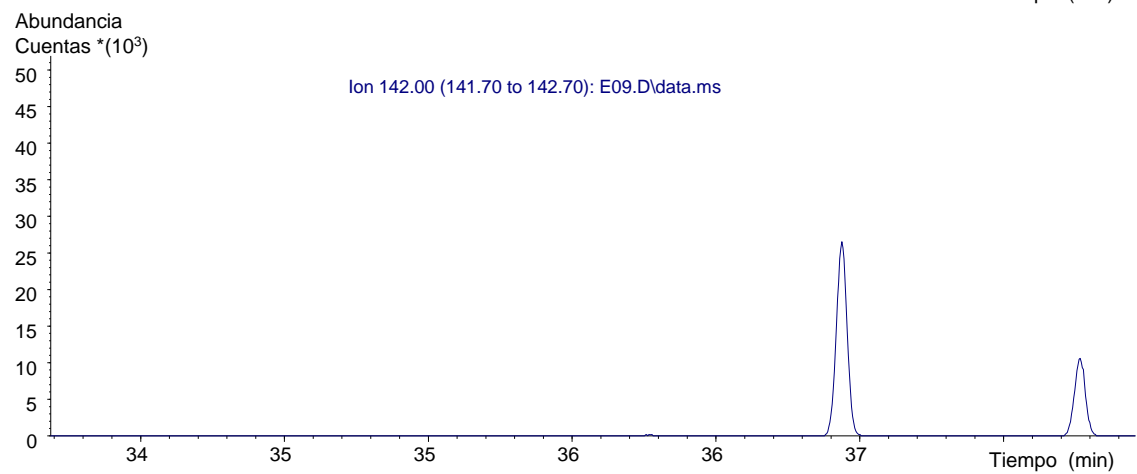
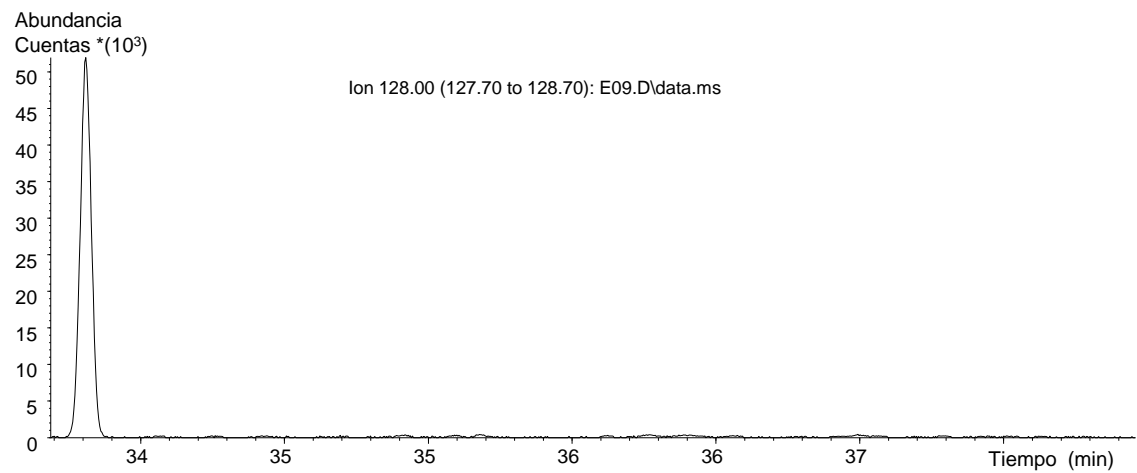
Fragmentogramas de masas del incendio apagado con extintor ( $m/z$  118, 132).

## **Anexo E**

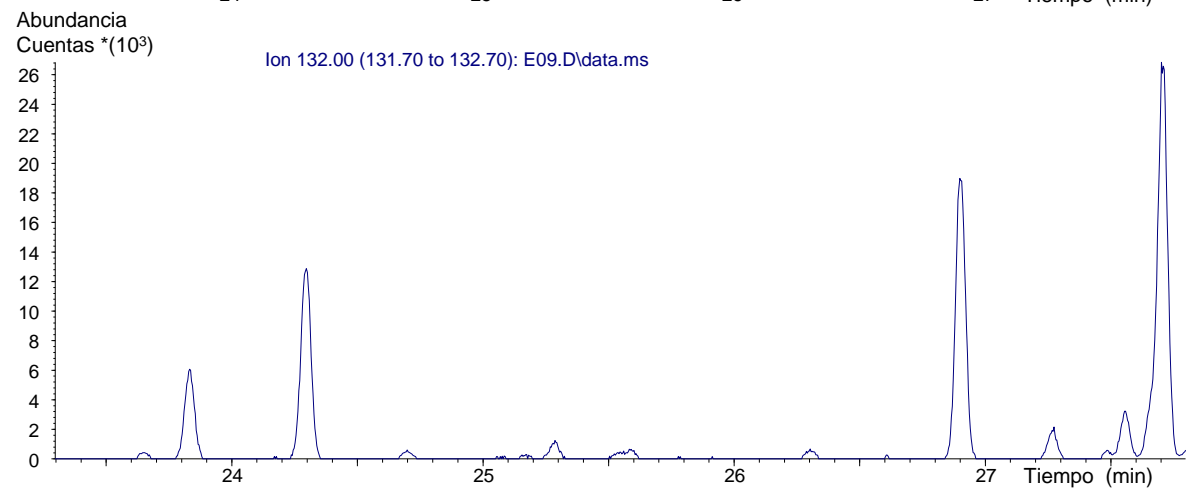
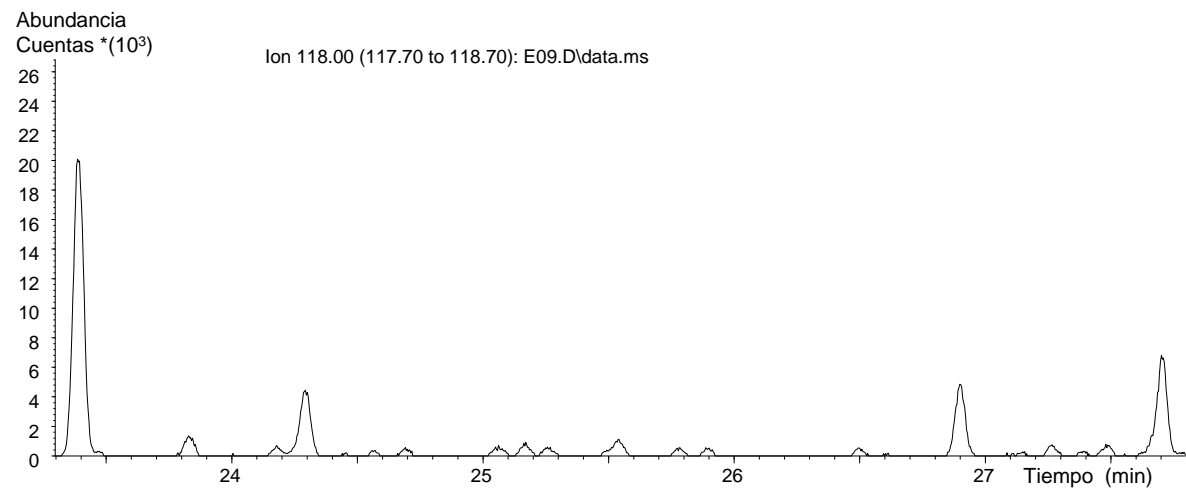
Fragmentogramas de masas de la gasolina sin evaporar.



Fragmentogramas de masas de la gasolina sin evaporar ( $m/z$  106, 120 y 134).



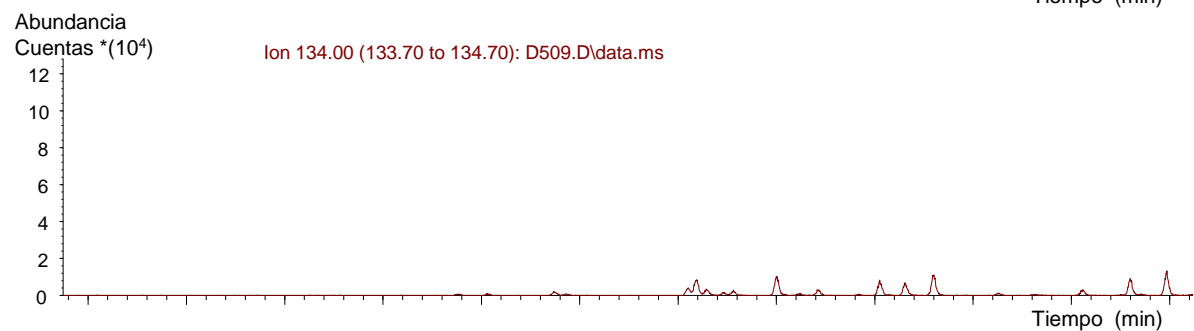
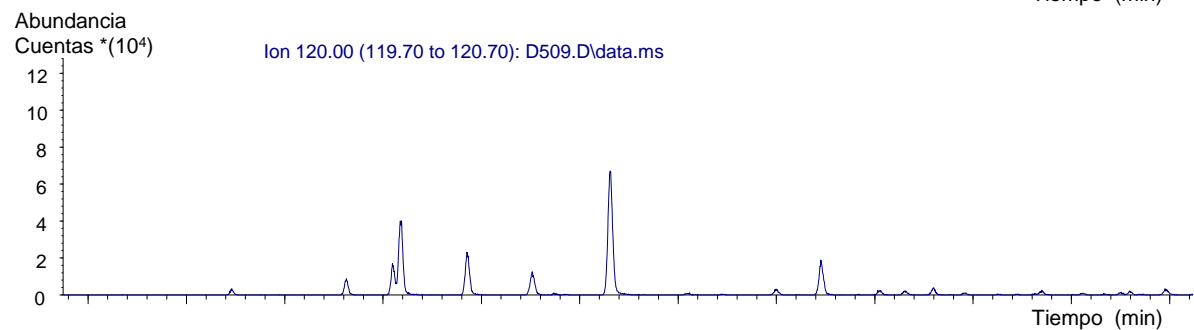
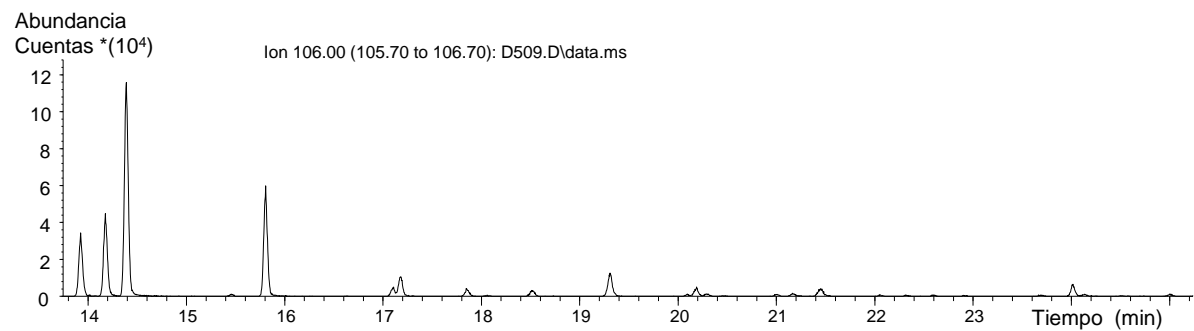
Fragmentogramas de masas de la gasolina sin evaporar ( $m/z$  128, 142)



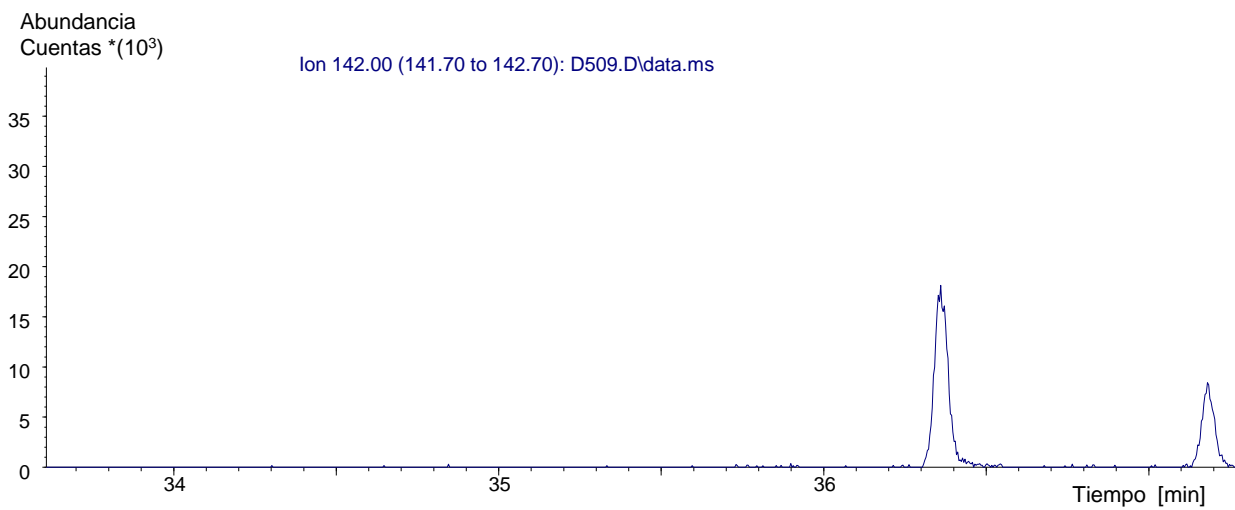
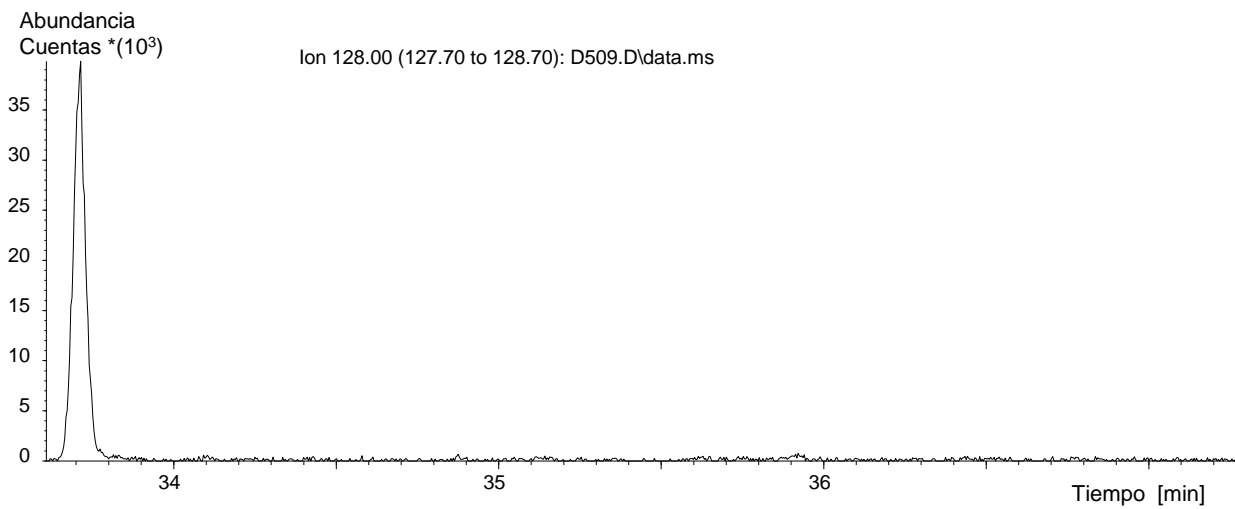
Fragmentogramas de masas de la gasolina sin evaporar ( $m/z$  118, 132)

## **Anexo F**

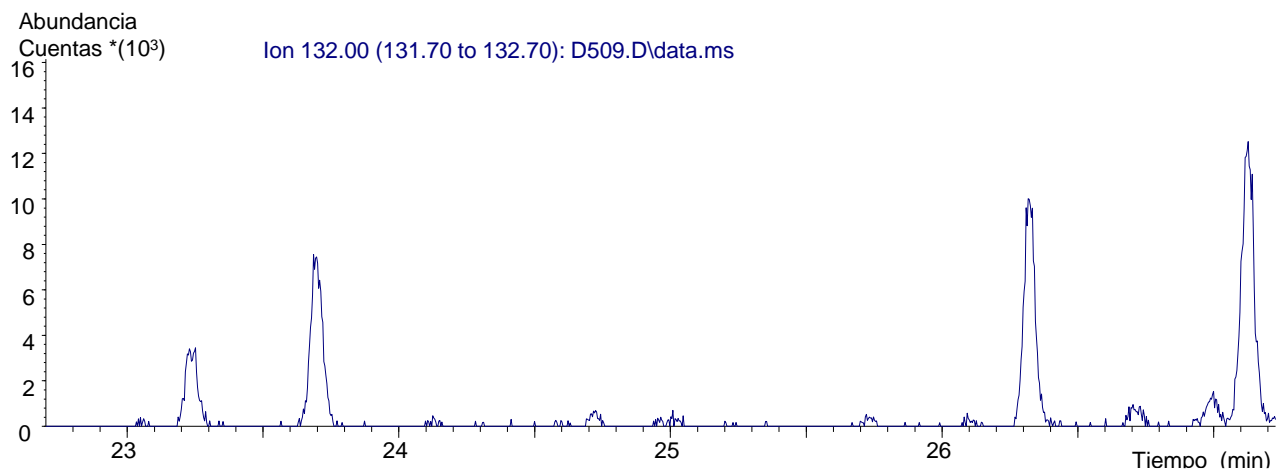
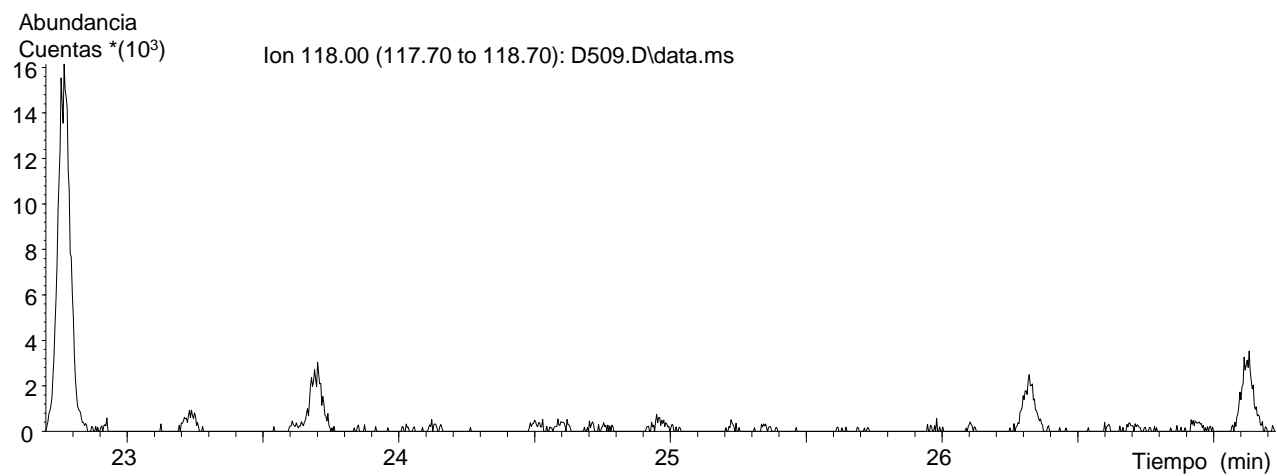
Fragmentogramas de masas de la gasolina evaporada hasta el 50%.



Fragmentogramas de masas de la gasolina evaporada hasta el 50% en peso ( $m/z$  106, 120 y 134)



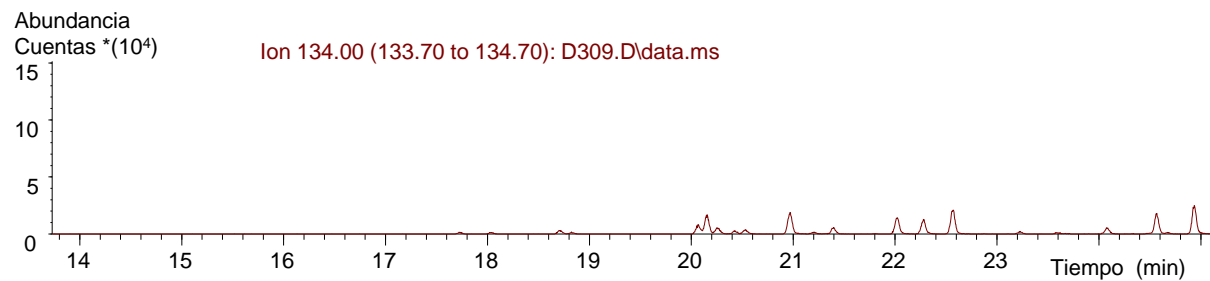
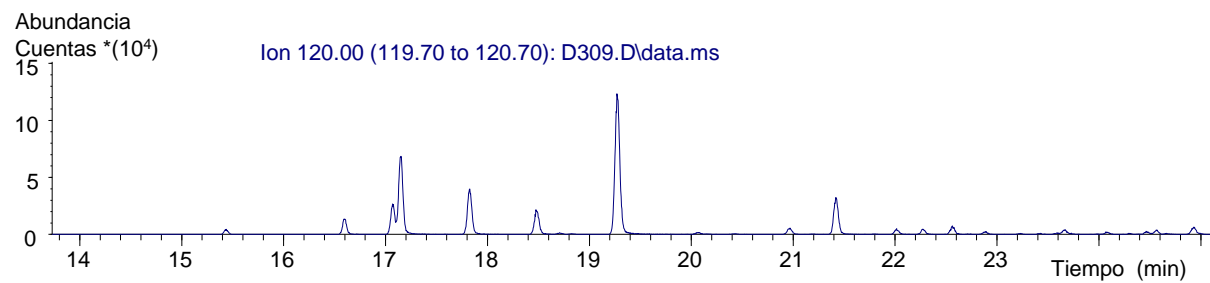
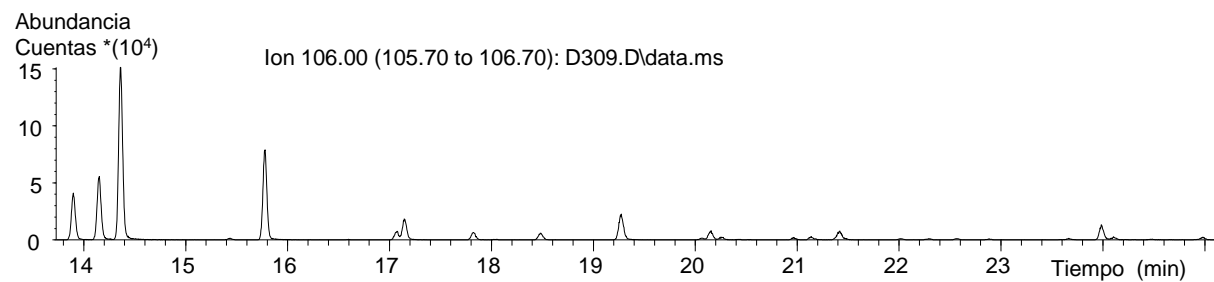
Fragmentogramas de masas de la gasolina evaporada hasta el 50% ( $m/z$  128, 142)



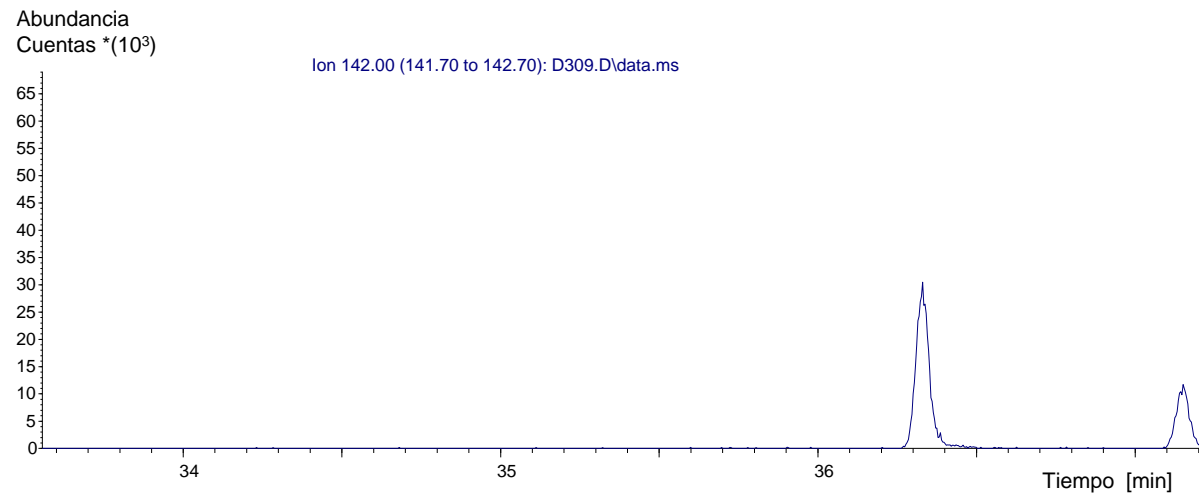
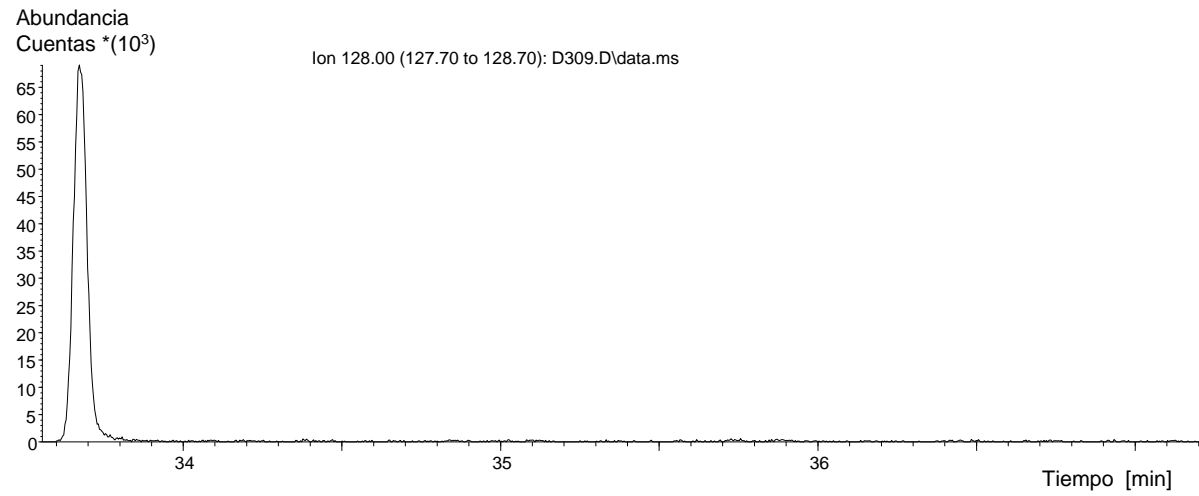
Fragmentogramas de masas de la gasolina evaporada hasta el 50% ( $m/z$  118, 132).

## **ANEXO G**

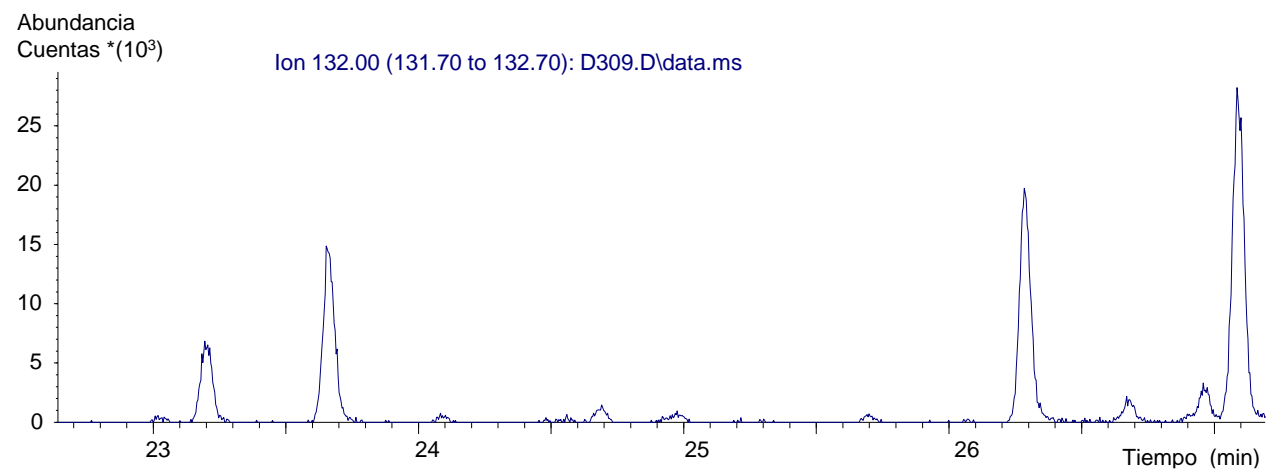
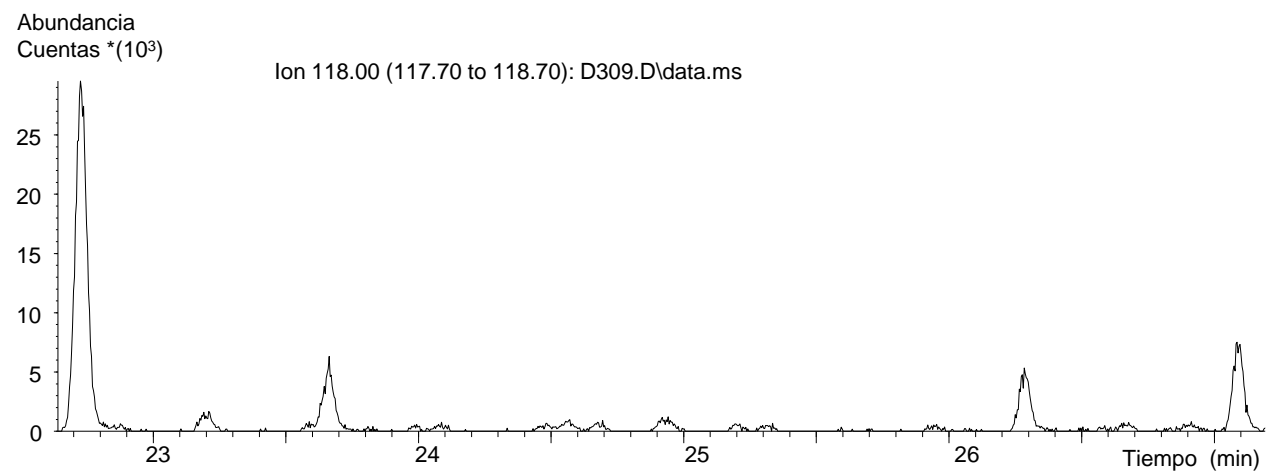
Fragmentogramas de masas de la gasolina evaporada hasta el 30%.



Fragmentogramas de masas de la gasolina evaporada hasta el 30% ( $m/z$  106, 120 y 134).



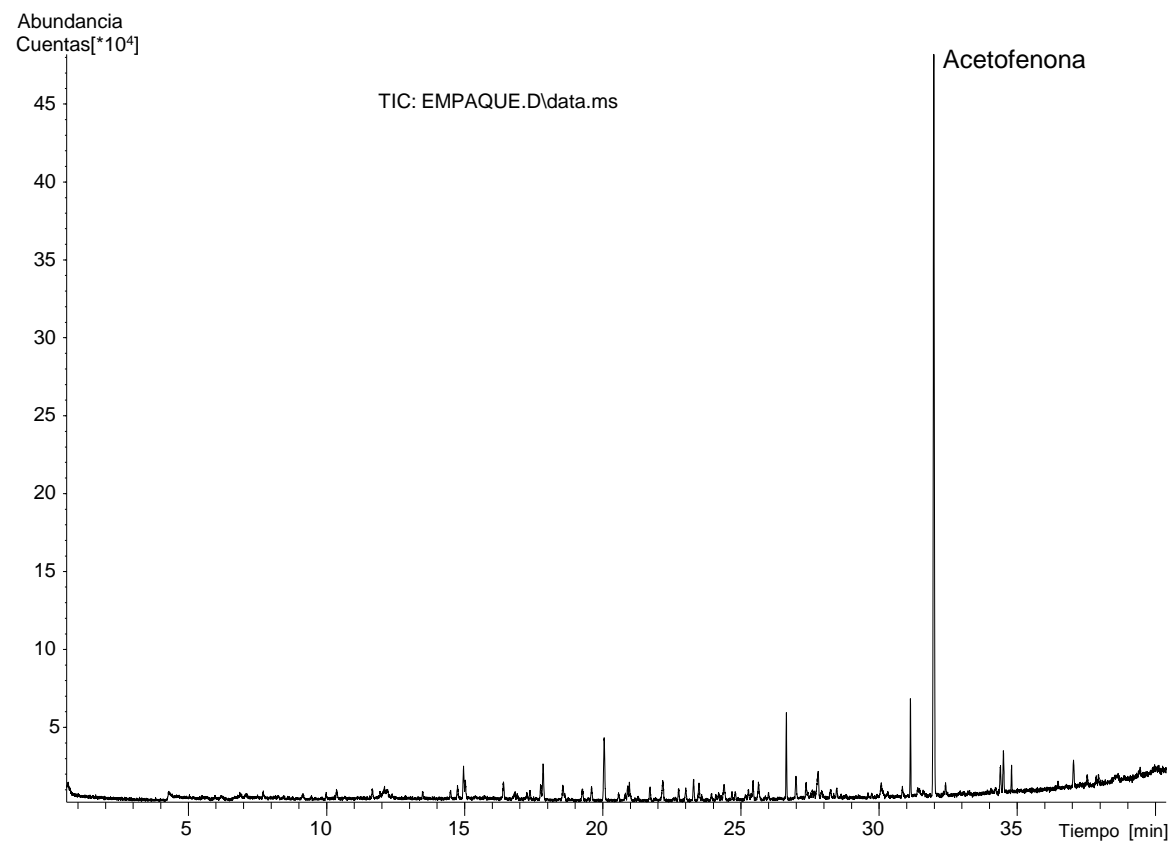
Fragmentogramas de masas de la gasolina evaporada hasta el 30% ( $m/z$  128, 142).



Fragmentogramas de masas de la gasolina evaporada hasta el 30% ( $m/z$  118, 132).

## **Anexo H**

TIC de la extracción SPME del material del sello del dispositivo de muestreo.



TIC de la extracción SPME del material del sello del dispositivo de muestreo.