

Investigación de Incendios



Guía operativa

Evolución del análisis químico de aceleradores de incendios con fines forenses



Evolución del análisis químico de aceleradores de incendios con fines forenses

Evolve of the chemical analysis of ignitable liquids for forensic purposes

Evolução da análise química de líquidos inflamáveis para fins forenses

Alejandro Vargas-Ocampo, MSc.¹
William Garzón-Méndez, MSc²
Gonzalo Taborda-Ocampo, PhD^{1, 3}

Recibido: 17 de marzo de 2020

Aprobado: 22 de abril de 2020

Publicado: 14 de julio de 2020

Cómo citar este artículo: Vargas-Ocampo A, Garzón-Méndez W, Taborda-Ocampo G. Evolución del análisis químico de aceleradores de incendios con fines forenses. Colomb. Forense. 2019;6(2):1-22.

doi: <https://doi.org/10.16925/2145-9649.2019.02.01>

Artículo de revisión. <https://doi.org/10.16925/2145-9649.2019.02.01>

- 1 Magíster en Química, Universidad de Caldas, Manizales, Caldas, Colombia
- 2 Director del Laboratorio de Química del Cuerpo Técnico de Investigación de la Fiscalía General de la Nación, Bogotá, Colombia
- 3 Docente Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Caldas, Manizales, Caldas, Colombia

Resumen

Tema y alcance: el objetivo de esta revisión es establecer la evolución que ha tenido el proceso de análisis químico para la determinación de aceleradores de incendios, desde sus inicios hasta brindar una perspectiva actual de las metodologías y consideraciones fundamentales para tal análisis.

Características: el análisis de aceleradores de incendios se ha caracterizado por evolucionar, conforme lo ha hecho la instrumentación analítica; en este sentido, los procesos de extracción de aceleradores de incendios, en la actualidad, permiten la recuperación de una gran variedad de compuestos, con significativa sensibilidad. Por otra parte, la cromatografía de gases se ha convertido en la técnica predilecta para el análisis de aceleradores de incendios, debido a la volatilidad de los compuestos presentes en tales sustancias.

Hallazgos: las investigaciones químicas realizadas hasta la fecha han favorecido la descripción de una serie de factores que modifican la composición de los residuos de los aceleradores de incendios tras incineración y, por ende, el perfil cromatográfico obtenido; entre dichos factores son de resaltar el grado de evaporación de los compuestos, el efecto de la matriz sobre la incineración, la pirólisis, los procesos de combustión, la mezcla con otras sustancias con fines criminales, la variabilidad inherente de los aceleradores y la temperatura alcanzada en cada incineración.

Conclusiones: la presente revisión encontró que las investigaciones químicas en la actualidad, en cuanto a determinación de aceleradores de incendios, se encuentran centradas en el muestreo del espacio de cabeza para extraer los compuestos volátiles (mediante tubos de carbón adsorbente y microextracción en fase sólida – MEFS); la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-DSM) es la técnica de análisis más empleada debido a la volatilidad del extracto y la información que se obtiene a partir de los espectros de masas sobre la naturaleza de los compuestos. Por último, se resaltan las diferentes complicaciones que surgen en el proceso de análisis debido a las variables grado de evaporación de los compuestos, efecto de la matriz sobre la incineración, pirólisis, procesos de combustión, variabilidad inherente de los aceleradores y temperatura alcanzada en cada incineración.

Palabras clave: incendios provocados, aceleradores de incendios, análisis de aceleradores de incendios, investigación forense de incendios.

Summary

Theme and scope: The objective of this review is to establish the evolve of the chemical analysis of ignitable liquids for forensic purposes, providing a current perspective of the methodologies and fundamental considerations for such analysis.

Characteristics: The analysis of ignitable liquids has been characterized by evolve, as the analytical instrumentation has done; in this sense, the extraction process of ignitable liquids allows the recovery of a great variety of compounds, with significant sensitivity. On the other hand, gas chromatography has become the preferred technique for the analysis of fire accelerators, due to the volatility of the compounds present in such substances.

Findings: The chemical investigations carried out have allowed the description of a series of factors that modify the composition of ignitable liquids residues after incineration and, therefore, the chromatographic profile obtained; These factors include the evaporation of the compounds, the matrix effect on incineration, pyrolysis, combustion processes, mixing with other substances for criminal purposes, the inherent variability of the ignitable liquids and the temperature reached in each incineration.

Conclusions: The present review found that chemical research of ignitable liquids is focused on the sampling of the headspace to extract volatile compounds (using strips of activated carbon and solid phase microextraction

SPME); Gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MSD) is the most widely used analysis technique due to the volatility of the extract and the information obtained from mass spectra on the nature of the compounds. Finally, the different complications that arise in the analysis process are highlighted due to the variables degree of evaporation of the compounds, effect of the matrix on the incineration, pyrolysis, combustion processes, inherent variability of the accelerators and temperature reached in each incineration.

Keywords: Arson, ignitable liquids, ignitable liquids residues, fire debris, fire investigation

Resumo

Tema e escopo: O objetivo desta revisão é estabelecer a evolução da análise química de líquidos inflamáveis para fins forenses, fornecendo uma perspectiva atual das metodologias e considerações fundamentais para tal análise.

Características: A análise de líquidos inflamáveis caracterizou-se por evoluir, conforme o fez a instrumentação analítica; nesse sentido, o processo de extração de líquidos inflamáveis permite a recuperação de uma grande variedade de compostos, com significativa sensibilidade. Por outro lado, a cromatografia gasosa tem se tornado a técnica preferida para análise de aceleradores de fogo, devido à volatilidade dos compostos presentes nessas substâncias.

Resultados: As investigações químicas realizadas permitiram a descrição de uma série de fatores que modificam a composição dos resíduos líquidos inflamáveis após a incineração e, portanto, o perfil cromatográfico obtido; Esses fatores incluem a evaporação dos compostos, o efeito da matriz na incineração, pirólise, processos de combustão, mistura com outras substâncias para fins criminosos, a variabilidade inerente dos líquidos inflamáveis e a temperatura atingida em cada incineração.

Conclusões: A presente revisão constatou que a pesquisa química de líquidos inflamáveis está focada na amostragem do headspace para extrair compostos voláteis (usando tiras de carvão ativado e microextração em fase sólida SPME); A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MSD) é a técnica de análise mais utilizada devido à volatilidade do extrato e às informações obtidas em espectros de massa sobre a natureza dos compostos. Por fim, destacam-se as diferentes complicações que surgem no processo de análise devido às variáveis grau de evaporação dos compostos, efeito da matriz na incineração, pirólise, processos de combustão, variabilidade inerente dos aceleradores e temperatura atingida em cada incineração.

Palavras-chave: incêndio criminoso, líquidos inflamáveis, resíduos líquidos inflamáveis, restos de incêndio, investigação de incêndio

Introducción

El presente artículo muestra una revisión bibliográfica sobre la evolución de la determinación de aceleradores de incendios. El artículo expone la evolución en metodologías de extracción de los aceleradores de incendios y revela las ventajas y desventajas de cada una de ellas. Por otra parte, se presentan las diferentes técnicas de análisis de aceleradores de incendios. Posteriormente, se asocian factores interferentes del proceso de análisis químico de aceleradores de incendios, tales como, el efecto matriz, la degradación microbiana, la temperatura y evaporación durante la incineración, la

mezcla de combustibles con otras sustancias y la pirólisis. Para finalizar, se realiza una descripción de herramientas quimiométricas empleadas en el análisis de aceleradores de incendios. La metodología de búsqueda incluyó una recopilación de información atemporal, en las publicaciones de los índices Scielo, SCOPUS y Web of Science. Como algoritmos de búsqueda se emplearon "Aceleradores de Incendios AND métodos de extracción", "aceleradores de incendios AND métodos de análisis", "aceleradores de incendios AND quimiometría"

Generalidades del análisis de aceleradores de incendios

Naturaleza del fuego

El fuego es una reacción exotérmica que involucra una sustancia combustible y un oxidante; dicha reacción ocurre a una velocidad tan rápida como para producir luz y calor. El triángulo del fuego es la más antigua y aceptada teoría sobre este. Básicamente, establece que para que se produzca el fuego, se deben propiciar tres condiciones que interactúan entre sí: combustible, oxidante y energía de activación de la reacción exotérmica [1].

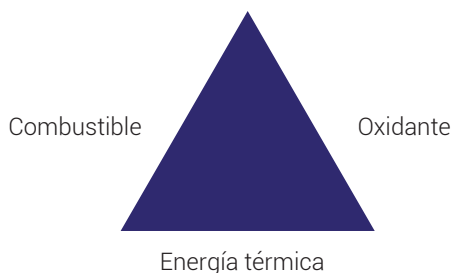


Figura 1. Triángulo del fuego
Fuente: [1].

Aceleradores de incendios

El término acelerador de incendios a menudo se suele emplear erróneamente como sinónimo de líquido inflamable. En este sentido, es relevante tener en cuenta que un material se define como líquido inflamable en concordancia con sus propiedades físicas y químicas, pero se define como acelerador en función del uso que se le da.

Un acelerador es “un combustible (generalmente un líquido inflamable) que se utiliza para iniciar o aumentar la velocidad de propagación del fuego”. Por lo tanto, no todos los líquidos inflamables encontrados en una escena de incendios son aceleradores y no todos los aceleradores corresponden a líquidos inflamables. Un rastro de papel utilizado para encender una casa es un acelerador, no obstante, un rastro de gasolina en un trozo de alfombra colocado en un garaje debajo de los vehículos para recolectar manchas de aceite no corresponde a un acelerador [1].

El análisis de los aceleradores de incendios

El análisis de residuos de incendios está relacionado con el examen de los desechos de incineraciones para detectar e identificar aceleradores de incendios. Cuando se recolectan muestras de residuos de incineraciones de las que se sospecha que presentan trazas de aceleradores de incendios, se envían a los laboratorios de criminalística para identificar la presencia de dichas sustancias. El examen de dichas sustancias se suele llevar a cabo en la secuencia de pasos que se ilustra en la figura 2:

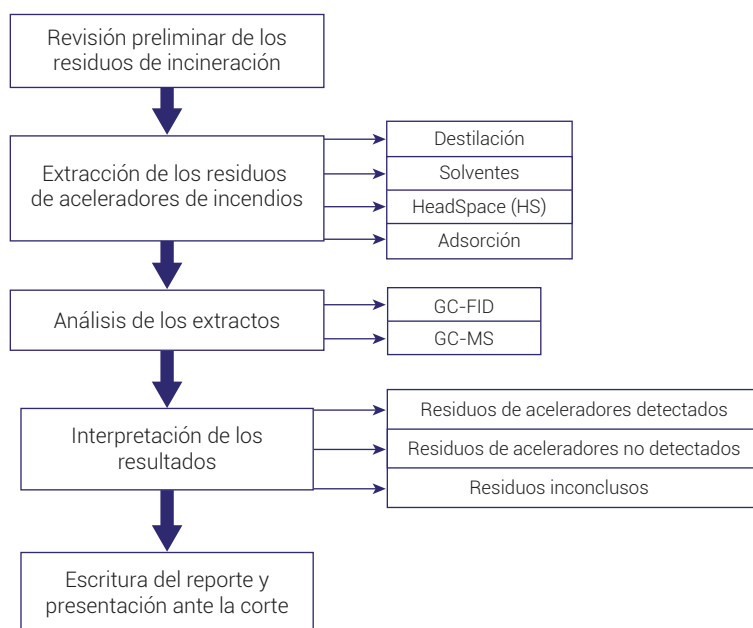


Figura 2. Diagrama de la secuencia para el análisis de aceleradores de incendios

Fuente: [1].

Antecedentes del análisis de aceleradores de incendios

Evolución de los procesos de extracción de aceleradores de incendios

Tradicionalmente, el análisis de residuos de aceleradores de incendios se ha centrado en la extracción e identificación de compuestos provenientes de las fracciones más pesadas del petróleo, como, por ejemplo, gasolina, queroseno y diésel. Sin embargo, existen otras sustancias que por su carácter inflamable pueden ser usadas como aceleradores y cuya composición presenta compuestos oxigenados (alcoholes y cetonas). La primera etapa en el análisis de estas sustancias consiste en los métodos o procesos de extracción. La tabla 1 muestra los métodos analíticos empleados para recuperar líquidos inflamables desde los residuos materiales de un incendio.

Tabla 1. Evolución de los procesos de extracción de aceleradores de incendios

Métodos analíticos para la extracción de aceleradores de incendios	Hallazgos	Autor / año	Referencia
Destilación a presión reducida	El proceso de destilación no es conveniente debido a que las muestras podían sufrir deterioro, modificando la evidencia, se sugirió el uso de una lámpara infrarroja para calentar la muestra y prevenir su degradación. Las fracciones fueron identificadas por índices de refracción.	Loren G. Farrell (1947)	[2]
Extracción de aceleradores de incendios con etilenglicol	Se obtienen ventajas significativas frente a la destilación por arrastre de vapor y la destilación al vacío, como: menor tiempo de análisis, mayor recuperación de analitos y sistemas sencillos	J. W. Brackett (1955)	[3]
Extracción con solvente diclorometano (CH₂Cl₂)	Método sencillo para la obtención de hidrocarburos, que consiste en sumergir la muestra de residuos de incendio en CH ₂ Cl ₂ por 20 min, se filtra y seca el solvente pasándolo por una columna de alúmina seca activada, para remover compuestos polares y finalmente se deja evaporar el solvente.	Bruce Ettlting (1963)	[4]
Extracción en fase de vapor / muestreo directo del espacio de cabeza (en inglés <i>headspace</i>)	Es una metodología que permite un muestreo limpio, sin calentamiento que permite la caracterización de aceleradores de incendios por cromatografía de gases.	Ettlting y Adams (1968)	[5]

(continúa)

(viene)

Métodos analíticos para la extracción de aceleradores de incendios	Hallazgos	Autor / año	Referencia
Extracción en fase de vapor / muestreo directo del espacio de cabeza (<i>headspace</i>) a temperatura ambiente y en caliente	Se recuperan los aceleradores de incendios del espacio de cabeza a temperatura ambiente y de ser necesario se aumenta la temperatura incluso hasta ebullición, para recuperarlos por destilación. Los análisis se llevan a cabo por Cromatografía de Gases.	Ivan H. L. Yip (1976)	[6]
Extracción en fase sólida con Ténax	Se demostró por primera vez el uso de Ténax como medio para la adsorción de aceleradores de incendios desde residuos materiales. Demostró ser una técnica más sencilla, con mejor desempeño y sensibilidad en comparación con la destilación al vacío y la destilación por arrastre de vapor.	L. W. Russel (1981)	[7]
Extracción en fase sólida con carbón activado y desorción con disulfuro de carbono, CS₂	Una técnica ampliamente aceptada que permitía la extracción de los aceleradores de incendios por adsorción en carbón activado y posterior desorción con disulfuro de carbono CS ₂ . El análisis se conduce luego por Cromatografía de gases. Desventajas: requiere un prolongado tiempo de extracción, el CS ₂ tiene una elevada toxicidad y el carbón activado tiene una baja eficiencia de recuperación de compuestos oxigenados de bajo peso molecular.	John A. Juhala (1982) C.M Alberca <i>et al.</i> (2016)	[8], [9]
Extracción líquida con solventes, ejemplo acetona	Se basa en sumergir los materiales de incineraciones en solventes de alta volatilidad, para extraer los aceleradores de incendios. Es apropiada con mínima interferencia para los sólidos no porosos recolectados en la escena del incendio.	J. Kerr (2018), Q. Yang (2016)	[10], [11]
Microextracción en fase sólida (en inglés la adsorción de aceleradores, <i>single drop microextraction</i>, SPME)	Es una técnica de extracción y preconcentración de muestras. Ventajas: altamente sensible, de amplio rango de recuperación de compuestos, ecológicamente amigable, pues no requiere el uso de solventes tóxicos o contaminantes, además, permite desorber los analitos directamente en el cromatógrafo de gases.	Furton <i>et al.</i> (1995) A. Steffen y J. Pawliszyn, (1996)	[12], [13]
Microextracción en gota suspendida (en inglés, <i>single drop microextraction</i>, SDME)	Esta técnica consiste en la suspensión de una gota de solvente en un dispositivo, para extraer los analitos de una muestra. Se ha demostrado que puede determinar hidrocarburos presentes en residuos de materiales incinerados con límites de detección bastante bajos. Ventajas: técnica sencilla, económica, y tiempos cortos de análisis.	Sanagi <i>et al.</i> (2010)	[15]
Extracción de agentes inflamables oxigenados con zeolitas	Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con poros y cavidades de tamaño molecular único, que permiten la captura de compuestos oxigenados y de bajo peso molecular, en función de su selectividad molecular.	St. Pierre <i>et al.</i> , (2014)	[16]

Fuente: elaboración propia.

La técnica de extracción con solventes ha sido la técnica de extracción de residuos de aceleradores de incendios, más tradicional y frecuentemente empleada, Yang propuso que se puede extraer gasolina de superficies duras como pisos de madera, baldosas esmaltadas y bloques de concreto, a través de una extracción en inmersión con acetona, seguido por agitación ultrasónica [11]. La mayoría de los métodos de extracción tienden a favorecer la obtención de compuestos de mayor peso molecular, en tal sentido, el uso de zeolitas, permite recuperar compuestos oxigenados de bajo peso molecular [16].

Desde las metodologías convencionales como la destilación, la extracción con solventes, hasta la extracción en fase sólida, siempre se ha buscado la determinación de compuestos de manera fácil, económica, sin interferencias y alta recuperación de analitos. Surgen de esta manera, las técnicas de muestreo y extracción del espacio de cabeza como una excelente opción para el análisis de aceleradores de incendios, no obstante, esta técnica a temperatura ambiente recoge los compuestos más volátiles, y, en tal sentido, es necesario aumentar la temperatura para rescatar los menos volátiles.

La microextracción en fase sólida – MEFS (siglas en inglés, SPME) se convirtió posteriormente en una de las técnicas más aceptadas para la extracción de aceleradores de incendios, por su alta sensibilidad, atribuida a la capacidad de preconcentrar la muestra, y su amplio rango de recuperación de compuestos, mostrándose superior frente a las técnicas empleadas con anterioridad. Se garantiza mínima manipulación de muestra, evitando la contaminación cruzada, dado que ofrece la ventaja de que la desorción puede realizarse directamente en el puerto de inyección del cromatógrafo, sin necesidad de utilizar solventes tóxicos como el disulfuro de carbono o trihalometanos [13].

Para el análisis de gasolina y diésel en escenas de incendios, frecuentemente se ha usado la microextracción en fase sólida, empleando para la adsorción, una fase sólida conformada por tres agentes adsorbentes como son: divinilbenceno, carboxeno, polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), que garantizan un amplio espectro de polaridades. Fitting *et al.* reportaron las siguientes condiciones experimentales óptimas: temperatura de extracción (50 °C), tiempo de extracción (30 min) y tiempo de incubación (5 min) [14]. Dentro de las desventajas que presenta el uso de fibras de SPME se pueden encontrar sus costos, fragilidad y tiempo de uso limitado debido a su deterioro; estas consideraciones resultaron pieza clave para evaluar otra técnica de preparación de muestra para el análisis de aceleradores de incendios, conocida como microextracción en gota suspendida – MEGS en el espacio de cabeza (*single drop microextraction*, SDME) [15].

Evolución de los procesos de análisis de aceleradores de incendios

El análisis de aceleradores de incendios inició con la simple inspección mediante el olfato de los olores en una escena, para ser relacionados con la presencia de dichas sustancias. Es de tener en cuenta que alrededor de 1900 existían muy pocos materiales sintéticos en comparación con los que se tienen en la actualidad, motivo por el cual muchas de las moléculas hoy presentes en las escenas de incendios no se encontraban en tal época [1].

Para la detección e identificación de estos residuos, regularmente, se han empleado técnicas espectroscópicas como infrarrojo o ultravioleta, no obstante, dada la complejidad en la composición de estas muestras, surge la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, como la técnica idónea y más completa para este análisis. La tabla 2 muestra la evolución de los procesos de análisis de aceleradores de incendios.

Tabla 2. Evolución de los procesos de análisis de aceleradores de incendios

Métodos analíticos para la detección e identificación de aceleradores de incendios	Hallazgos	Autor / año	Referencia
Espectroscopia de emisión para la detección de plomo	Se determinó que la presencia de tetraetilplomo o monometilanilina en deshechos materiales de incendios es un indicador de gasolina. Como técnica de separación se empleó la destilación.	Kate y Specht (1955)	[17]
Espectroscopia infrarroja	Primera publicación que emplea la espectroscopia de infrarrojo para determinar aceleradores de incendios en deshechos materiales. Esta técnica demostró ser útil en mezclas sencillas con bajo número de componentes.	Donald Adams (1957) W. J. Cadman, (1960)	[18], [19].
Cromatografía de gases	Se propone la técnica de cromatografía de gases para el análisis de aceleradores de incendios. Esta técnica demostró potencial aplicación en dicho campo, no obstante, para la época, el uso de columnas empaquetadas propiciaba una resolución bastante baja en comparación con la cromatografía actual.	D. M. Lucas, (1960)	[20]
Cromatografía de gases con inyección directa del espacio de cabeza	Se reporta el muestreo de espacio de cabeza de aceleradores de incendio, con inyección directa al cromatógrafo de gases.	Ettling y Adams (1968) Ivan H. L. Yip (1976)	[5], [6]

(continúa)

(viene)

Métodos analíticos para la detección e identificación de aceleradores de incendios	Hallazgos	Autor / año	Referencia
Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas	Primera publicación que reporta el uso de la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para analizar aceleradores de incendios. Mach no usó una columna capilar, lo que llevó a una baja resolución debido a la columna. Se proporcionó indicios de que la gasolina incinerada crea un patrón específico que no se presenta cuando se incineran objetos sin gasolina.	M.H Mach (1977)	[21]
Espectrometría de ultravioleta	Se implementó el uso de espectrometría ultravioleta de segunda derivada, para el análisis de mezclas de hidrocarburos, Se encontró que cada mezcla tiene un espectro único, independientemente de las condiciones de incineración y del grado de evaporación de la muestra y del estándar.	Meal, L. (1986)	[22]
Cromatografía de gases bidimensional	Se obtuvo mayor información de muestras de residuos de aceleradores de incendios por cromatografía de gases bidimensional, también conocida en inglés como GCxGC. Igualmente se acopló a espectrometría de masas en modo tándem (en inglés, GCxMS/MS) para un filtrado mayor de las masas y, por ende, una mayor selectividad de los iones objetivos que se desean visualizar en el análisis de aceleradores de incendios. Se demostró el uso de la cromatografía de gases bidimensional para el análisis de ácidos grasos en biodiésel.	Phillips, J. B. (1996) Frysiner y Gaines (2002), Tiyapongpattana, (2008)	[23], [24], [25]
Haces moleculares supersónicos y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas	Desarrollo de esta metodología, para la caracterización e identificación de diésel, keroseno y aceites. Se demostró eficiencia en la separación e identificación de isómeros estructurales e hidrocarburos pesados en mezclas complejas.	Fialkov <i>et al.</i> (2008)	[26]

Fuente: elaboración propia.

El perfilamiento cromatográfico se ha presentado como la técnica predominante para el análisis de aceleradores de incendios, el cual basa su identificación mediante el uso de estándares y las ventajas que ofrece la espectrometría de masas.

La cromatografía de gases es una técnica robusta, mantiene sus resultados pese a pequeñas fluctuaciones en el análisis, Baerncopf *et al.* estudiaron el efecto de la temperatura en la cromatografía de gases en la discriminación de cinco muestras de combustible diésel obtenidas de cuatro estaciones de servicio diferentes en los Estados Unidos [28], para tal fin, probaron 6 programas de temperatura (conocidos

como rampas) y concluyeron que este parámetro no afecta la asociación de las réplicas de la muestra o la discriminación entre las diferentes muestras.

En cuanto a la preservación de la muestra, Salgueiro *et al.* propusieron un procedimiento para el control de calidad del análisis de residuos de aceleradores de incendios utilizando estándares internos [27]. Este procedimiento verifica la conservación de la muestra durante el almacenamiento y la extracción de analitos (de los escombros del fuego y de los tubos de carbón adsorbente), además de ser apropiado para verificar la repetibilidad del análisis por cromatografía de gases con detector selectivo de masas. Así pues, la implementación de tal metodología podría ayudar a identificar una conservación inadecuada de las muestras o extracciones no adecuadas, lo que podría conllevar la interpretación de falsos negativos. En otras palabras, este tipo de procedimientos podría ser útil para confirmar resultados negativos verdaderos y evitar falsos negativos. Sin embargo, esta metodología implica la inversión de tiempo y esfuerzo en la adición de estándares internos, operaciones de pesaje y cálculo, además que, desde el punto de vista forense, siempre es preferible evitar agregar sustancias a la evidencia.

Interferencias en el proceso de análisis químico de aceleradores de incendios

Los análisis químicos de residuos de aceleradores de incendios están abocados a muchas interferencias, no solo porque en sí, son composiciones complejas, sino, por el proceso de combustión que libera subproductos de los materiales que son incinerados. En 1976 Clodfelter y Hueske compararon los compuestos de pirólisis liberados al quemar diferentes sustratos con diferentes aceleradores, como gasolina, diésel, queroseno y combustible para aviones, mediante análisis por cromatografía de gases con detector de ionización de llama – CG-DIL (en inglés, GC-FID). Los cromatogramas resultantes eran complejos, y mostraban para cada extracto alrededor de 30 a 60 picos. Igualmente, los sustratos fueron incinerados sin la presencia de aceleradores, con lo que se concluyó que los cromatogramas obtenidos de diferentes sustratos eran fácilmente distinguibles de los cromatogramas de aceleradores [29].

En 1982 y 1983, Smith proporcionó algunos de los criterios básicos necesarios para identificar aceleradores de incendios mediante GC-MSD, observó que la presencia de estireno y otros alquilbencenos de bajo punto de ebullición surgen de la pirólisis del polímero que contiene estireno (por ejemplo en alfombras) [30].

Stone y Lomonte en 1984 discutieron los falsos positivos en el análisis de aceleradores de incendios. Se reportó la necesidad de tomar muestras de control en la

escena, de manera que permitieran aclarar la interpretación de los resultados en el laboratorio. Se describió, además, un caso en el que una muestra de piso de vinilo generó un falso positivo, debido a que el piso aparentemente generó un acelerador de manera natural al quemarse. Dicha situación se debió a que los productos de pirólisis propiciaron una confusión en el análisis. Finalmente, los autores recomendaron el uso de la GC-MSD para identificar los compuestos y reducir la probabilidad de generar falsos positivos [31].

Uno de los materiales más frecuentemente recolectados en las escenas de incendios corresponde a las alfombras, debido a que por su constitución los aceleradores pueden ser retenidos. Bertshc, en 1994 quiso evaluar los productos de pirólisis de dicho material; tras incineración sin acelerador de incendios, se realizó extracción mediante tiras de carbón activado y su posterior desorción con disulfuro de carbono (CS_2), posteriormente, se llevó a cabo el análisis químico mediante cromatografía de gases. Bajo estas condiciones se observó que la alfombra, por sí sola, liberaba una gran variedad de moléculas idénticas a las que se encuentran presentes en los aceleradores de incendios, no obstante, se requieren buenas condiciones de sensibilidad para detectarlas, además de que el patrón correspondiente a cada acelerador solo se presenta cuando se tiene presencia de este mismo; este punto resulta ser de vital importancia y produjo un llamado de atención a los laboratorios forenses para ser precavidos a la hora de interpretar la información, pues quedó claro que la mera presencia de moléculas de hidrocarburos no es sinónimo de presencia de aceleradores de incendios en una muestra y reforzó la tendencia a trabajar con los patrones presentados por cada sustancia [32].

En 2000, Lentini, Dolan y Cherry publicaron un nuevo concepto en el análisis de aceleradores de incendios. Ellos definieron la siguiente fuente de interferencias: "Los productos provenientes de la industria petroquímica que están presentes en los materiales de los sustratos pueden sufrir pirólisis, formando compuestos volátiles interferentes en el rango de los líquidos inflamables comunes" [33]. Los autores realizaron pruebas en una gran cantidad de materiales domésticos. Extrajeron y analizaron las muestras mediante GC-MSD, encontrando una gran cantidad de productos provenientes del petróleo, por consiguiente, afectando la identificación de aceleradores de incendios.

Continuando con los estudios de interferencias en el análisis químico de aceleradores de incendios, en 2004, Almirall y Furton realizaron un estudio para verificar los productos de pirólisis que pueden surgir de diversos materiales como alfombras de nylon, poliéster y lana; papel pintado, piso sintético, madera, camisetas de algodón, papel, periódico, bolsas plásticas, entre otros materiales. La incineración de todos

estos materiales, en ausencia de acelerador de incendios, y su posterior análisis empleando tiras de carbón activado y cromatografía de gases, permitió evidenciar que existe una amplia gama de compuestos comunes en estos materiales y en los aceleradores de incendios. Sin embargo, como se había presentado con anterioridad, los cromatogramas obtenidos a partir de la presencia de aceleradores de incendios difieren significativamente de los obtenidos mediante la simple incineración de los sustratos, situación que resulta ser clave a la hora de discriminar entre la presencia y ausencia de aceleradores de incendios [34].

Hasta este punto, todos los estudios presentados se enfocan en el análisis químico de muestras recuperadas de escenas donde ocurrió la incineración, sin embargo, en 2008 un grupo de investigadores realizó el análisis de presencia de gasolina en manos; en este estudio, se demostró que es posible determinar presencia de gasolina a partir del muestreo directamente en manos, sin embargo, solo es posible en tiempos muy cortos desde la manipulación de la gasolina hasta la toma de muestra. En este sentido, solo es aplicable esta metodología a situaciones en las que el sospechoso es capturado en alrededor de 2 horas después de haber manipulado la gasolina empleada para acelerar el incendio [35].

El grado de evaporación de los analitos que conforman el acelerador, se ve afectado por las temperaturas logradas en cada incendio, provocando la pérdida de los compuestos más volátiles y con menores puntos de ebullición, en función de las condiciones propias de cada incineración. Esta situación se traduce en cromatogramas que difieren de los estándares conocidos debido a que puede observarse en mucha menor proporción la cantidad de sustancias menos volátiles dentro del perfil cromatográfico. Birks *et al.* realizaron un estudio en el que, mediante el análisis de componentes principales (PCA), evidenciaron la agrupación de gasolinas que habían sido evaporadas en un 0 %, 75 %, 90 % y 95 %, indicando ello que existe una discriminación en grupos entre las gasolinas de acuerdo a su grado de evaporación y que, cada grupo presenta características comunes entre sus integrantes. Este análisis multivariado permitió interpretar las modificaciones en los perfiles cromatográficos debido a la evaporación en diferentes proporciones de la gasolina. Por último, en este estudio se pudo determinar que cuando se realiza la evaporación a altas temperaturas, como las que se pueden alcanzar durante un incendio, se convierte en un factor relevante que incide sobre presencia de ciertos analitos, pues esto incrementa las presiones de vapor en diferente medida para algunos analitos, provocando que algunos se evaporen mucho más rápido mientras que otros pueden tener una persistencia mayor dentro de la muestra [36].

Se ha descrito que ciertos géneros de microorganismos tienen la capacidad de degradar hidrocarburos presentes en los aceleradores de incendios, lo cual disminuye las cantidades de algunos compuestos e incrementa las cantidades de otros, esto conlleva la posterior modificación del perfil cromatográfico y dificulta la visualización de patrones para ser comparados con los estándares [37]. Esta degradación puede ocurrir rápidamente en o sobre sustratos porosos, como el suelo o la madera. Así pues, las bacterias pueden cambiar la composición original de las muestras en espera para el análisis durante el almacenamiento. Se ha demostrado que algunas espumas de extinción de incendios tienen bacterias que son agregadas deliberadamente para ayudar en procesos de remediación del suelo y la descontaminación de la escena [38]. Turner *et al.* establecieron la existencia de modificaciones en la composición de la gasolina y el diésel debida a la degradación por microorganismos, además proporcionaron datos cuantitativos para dilucidar las tendencias de degradación [39]. Las modificaciones químicas observadas en la gasolina incluyen la degradación de los n-alcenos y algunos aromáticos como los bencenos monosustituídos. Hutches estudió la degradación microbiana de la gasolina en materiales de construcción no utilizados (madera y paneles de yeso) en lugar del suelo [40]. Los resultados mostraron los efectos de la degradación microbiana de la gasolina, aunque, en estos casos, las colonias microbianas no fueron uniformes en todo el sustrato. Todos estos resultados deben tenerse en cuenta al determinar el orden de procesamiento o establecer las condiciones de almacenamiento para este tipo de muestras. En 2014, Turner *et al.* exploraron diferentes metodologías para evitar la degradación microbiana y preservar las muestras materiales de residuos de aceleradores de incendios, y han propuesto un compuesto antimicrobiano para esterilizar las muestras de suelo, preservando los residuos de gasolina en sus matrices de suelo [41].

Por otra parte, al tratar de apagar incendios, los bomberos pueden mezclar líquidos lavaplatos con agua para crear agentes de extinción de incendios. Algunos de estos líquidos presentan alquilbencenosulfonatos, que a su vez pueden liberar alquilbencenos lineales mediante procesos de degradación térmica. Cuando se pirolizan, estos alquilbencenos se pueden descomponer en tolueno, etilbenceno, xileno, propilbenceno, indano y naftaleno. En este punto, es de aclarar que, si bien el analista debe tener presente esta situación, la posibilidad de identificación errónea por estas sustancias resulta ser mínima, debido a que las abundancias detectadas y relativas resultan ser muy inconsistentes [9].

Con relación a lo anterior, en 2015, Alberca *et al.* demostraron que la gasolina se ve fuertemente afectada cuando se mezcla con ácido sulfúrico concentrado [42] [43]. En los trabajos realizados descubrieron que la gasolina pierde sus compuestos

aromáticos y oxigenados con el tiempo de reacción. A su vez, aparecieron nuevos compuestos como productos de reacción, lo que hace que la identificación de la gasolina no sea posible utilizando los criterios comunes. Los nuevos compuestos se identificaron como compuestos terc-butilados.

Una dificultad adicional para analizar residuos de aceleradores de incendios corresponde a la matriz; esto se debe a que algunos tipos de matrices liberan productos residuales en el rango de puntos de ebullición de los aceleradores de incendios comunes, debido a su descomposición térmica y pirolisis. Jhaumeer-Laulloo *et al.* utilizaron la técnica GC-MSD para caracterizar 11 materiales domésticos (productos no quemados y de combustión) que pueden liberar compuestos orgánicos volátiles interferentes con el análisis de residuos de gasolina [44]. Aunque se detectaron algunos hidrocarburos de gasolina típicos como el tolueno o los alcanos en varias de las muestras no quemadas y quemadas, se detectaron a baja concentración. En otro trabajo, se quemó una alfombra bajo condiciones controladas, con y sin gasolina [45]. Cuando la alfombra fue quemada sin gasolina, el análisis permitió la detección de naftaleno, una sustancia observada comúnmente en los productos de pirolisis.

Aqel *et al.* evaluaron la recuperación de aceleradores de incendios, especialmente diésel y gasolina, desde cuatro diferentes tipos de material: lana, seda, algodón y poliéster. En los resultados se logra determinar la persistencia del diésel y la gasolina en cada sustrato, observando que en la lana y en la seda los tiempos de persistencia resultan ser mayores comparados con los correspondientes al algodón y el poliéster. Se pudo evidenciar que la lana conserva mejor los analitos en tiempos inferiores a las 10 horas de finalizada la incineración, no obstante, entre 10 y 15, la extracción desde la seda permite obtener mayores valores de concentración de los componentes de los aceleradores empleados. Después de 15 horas las cantidades de aceleradores de incendios se encontraban por debajo del límite de detección [46].

Guerrera *et al.* evaluaron la posibilidad de que productos corporales como fragancias, desodorantes, vaselinas y aceites pudieran tener perfiles químicos similares a los producidos por los aceleradores de incendios. Así pues, se trató de definir si los sustratos de ropa, con secreciones corporales endógenas y productos corporales podrían interferir con el análisis de residuos de aceleradores de incendios. Los resultados mostraron que algunos productos para el cuerpo producen patrones similares a los destilados de petróleo. Estos componentes pueden imitar o enmascarar la presencia de residuos de aceleradores de incendios, sin embargo, los analistas experimentados probablemente podrían diferenciar estos patrones de sustrato [47].

Herramientas quimiométricas en el análisis de aceleradores de incendios

Recientemente, se ha descrito el uso de herramientas quimiométricas en el análisis de aceleradores de incendios, con la finalidad de establecer diferentes correlaciones en los datos analíticos obtenidos. En este sentido, Zorzetti *et al.* utilizaron la técnica GC-MSD y el posterior análisis de los datos mediante análisis discriminante de mínimos cuadrados parciales (PLS-DA) y PLS no lineal, con el fin de predecir el tiempo durante el cual una mezcla de hidrocarburos ligeros había estado expuesta a evaporación en la intemperie [48] [49]. Todas las muestras fueron evaporadas bajo condiciones controladas. En el primer trabajo [48] prepararon una mezcla de 9 compuestos que representan los compuestos característicos de la gasolina. En el segundo trabajo [49] utilizaron cromatografía de gases bidimensional y extendieron su trabajo a muestras de gasolina con clasificaciones de octanaje variables y de varios proveedores. En ambos estudios, la aplicación jerárquica de herramientas multivariadas permitió predecir el tiempo durante el cual las muestras habían estado expuestas a la evaporación en la intemperie, además de clasificar las muestras de acuerdo a su índice de octanaje y proveedor. Sin embargo, este método solo probó la inyección directa de las muestras, como muestras líquidas, dejando de lado el estudio de variables debidas al uso de otras metodologías de extracción.

Monfreda *et al.* utilizaron la técnica GC-MS y herramientas quimiométricas para diferenciar 50 muestras de gasolina de 5 marcas diferentes [50]. El uso de análisis de componentes principales (PCA) y análisis discriminante (DA) conllevó una capacidad de predicción del 100 % en la agrupación de muestras por marca. El estudio mostró que es posible diferenciar las marcas de gasolina y que, en efecto, la diferencia en la marca de gasolina es una fuente importante de variabilidad que debe ser tenida en cuenta.

Allen *et al.* utilizaron diferentes sustratos con y sin impregnación de líquidos aceleradores de incendios para generar un modelo de análisis discriminante de mínimos cuadrados parciales (PLS-DA) que pudiera predecir la presencia de tales aceleradores. El modelo fue validado con espectros de iones generados computacionalmente; posteriormente se probó el modelo en un conjunto de muestras de desechos de fuego "reales" que habían sido analizadas previamente por un analista de manera independiente. El modelo PLS-DA obtenido permitió discriminar entre las muestras con residuos de aceleradores de incendios y las que solo presentaban subproductos de pirólisis del sustrato, demostrando la viabilidad de aplicar métodos quimiométricos al análisis de escombros de incendios como un mecanismo de obtener declaraciones

probabilísticas de valor probatorio para ser presentadas ante una corte [51]. Las herramientas quimiométricas permiten validar la información desde el muestreo, la calibración de los equipos y métodos y de los resultados, facilitan, además, generar modelos que explican relaciones entre aceleradores y la matriz incinerada.

Perspectivas futuras

Las tendencias de la investigación en la determinación y análisis de aceleradores de incendios en residuos de materiales incinerados se orienta hacia las técnicas de muestreo y análisis que requieran mínima manipulación de muestra, como es el caso de la microextracción en fase sólida portátil, para evitar evaporación y degradación de las sustancias de interés, se podría incluir la toma de muestras con SPME en drones, para realizar muestreos ambientales por vía aérea. Otro enfoque es la consolidación de bases de datos o librerías de espectros y perfiles cromatográficos, que ayuden a la identificación y elucidación de aceleradores de incendios. La creación de programas o *software* entrenados y basados en inteligencia artificial que puedan alimentarse continuamente, para obtener identificaciones por comparaciones en línea. Finalmente, la degradación o transformación de los materiales en una conflagración son tantos, y tienen tantas variables, que podría aplicarse una metodología similar a la metabolómica, solo que aquí, el enfoque es hacia los procesos de combustión y sus subproductos y no hacia metabolitos.

Conclusiones

El presente artículo permite evidenciar la evolución en la determinación de aceleradores de incendios. En este sentido, se asocian las técnicas de extracción con solventes, destilación, adsorción en tiras de carbón activado y SPME. Dentro de estas técnicas, actualmente las más empleadas corresponden a la SPME, debido a su sensibilidad y alta recuperación de compuestos, y el uso de tubo de carbón absorbente, debido a la capacidad de extracción de una amplia gama de compuestos. En cuanto a las técnicas de análisis, actualmente las más empleadas en la determinación de aceleradores de incendios corresponden a GC-FID y GC-MSD; no obstante, tiene mayor aceptación la GC-MSD, debido a que aporta información relevante de las estructuras de los componentes del acelerador y, por ende, posibilita la caracterización del acelerador. Para finalizar, se presentan las fuentes de interferencias que los analistas deben tener en cuenta a la hora de examinar residuos de aceleradores de incendios; tales fuentes

consisten esencialmente en la matriz, la pirólisis, la evaporación, la degradación microbiana, la mezcla de sustancias como el ácido sulfúrico y las condiciones propias de cada incineración. Tales condiciones pueden modificar la composición de los residuos del acelerador y, por ende, los perfiles cromatográficos de estas sustancias. La quimiometría y la quimioinformática pueden ofrecer un gran aporte en el análisis de residuos de aceleradores de incendios, para crear bases de datos o librerías con espectros de masas de perfiles de estas sustancias que ayuden en la identificación.

Referencias

1. Stauffer E, Dolan J, Newman R. Fire debris analysis. Amsterdam. Elsevier Inc. Academic Press; 2008. 672 p.
2. Farrell LG. Reduced pressure distillation apparatus in police science. *Journal of Criminal Law and Criminology*. 1947;38(4):438.
3. Brackett JW. Separation of flammable material of petroleum origin from evidence submitted in cases involving fires and suspected arson. *Journal of Criminal Law, Criminology and Police Science*. 1955;46(4):554-61.
4. Ettling BV. Determination of hydrocarbons in fire remains. *J. Forensic Sci*. 1963;8(2):261-7.
5. Ettling BV, Adams MF. The study of accelerant residues in fire remains. *J. Forensic Sci*. 1968;13(1);76-89.
6. Yip IHL, Clair EG. A rapid analysis of accelerants in fire debris. *Journal (Can Soc Forensic Sci)*. 1976;9(2):75-80. Doi: <https://doi.org/10.1080/00085030.1976.10757248>
7. Russell LW. The concentration and analysis of volatile hydrocarbons in fire debris using Tenax-GC. *J Forensic Sci Soc*. 1981;21(4):317-26. doi: 10.1016 / s0015-7368 (81) 71413-0
8. Juhala JA. A method for adsorption of flammable vapors by direct insertion of activated charcoal into the debris samples. *Arson Analysis Newsletter*. 1982;6(2):32-6.
9. Alberca CM, Ortega FE, García C. Analytical tools for the analysis of fire debris. A review: 2008-2015. *Anal Chim Acta*. 2016;918:1-19. Doi: 10.1016/j.aca.2016.04.056

10. Kerr J. Sample preparation for de analysis of fire debris-Past and present. *J. Sep. Sci.* 2018. Doi: <https://doi.org/10.1002/jssc.201800556>
11. Yang Q. GC-MS Analysis on the Trace Residue of Gasoline Combustion. *Procedia Eng.* 2016;135: 321-25. Doi: 10.1016/j.proeng.2016.01.137
12. Furton KG, Bruna J, Almirall JR. A simple, inexpensive, rapid, sensitive and solventless technique for the analysis of accelerants in fire debris based on SPME. *J High Resolut Chromatogr.* 1995;18(10):625-9. Doi: <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240181003>
13. Steffen A, Pawliszyn J. Determination of liquid acelerants in arson suspected fire debris using HS-SPME. *Anal. Commun.* 1996;4(33):129-131. Doi: <https://doi.org/10.1039/AC9963300129>
14. Fettig I, Krüger S, Deubel JH, Werrel M, Raspe T, Piechotta C. Evaluation of a headspace solid-phase microextraction method for the analysis of ignitable liquids in fire debris. *J. Forensic Sci.* 2014;59(3):743-749. Doi: 10.1111/1556-4029.12342
15. Sanagi MM, Basri RS, Miskam M, Ibrahim WAW, Ahmad UK, Aboul-Enein, H Y. Headspace Single Drop Microextraction for the analysis of fire accelerants in fire debris samples. *Anal. Lett.* 2010;43(14), 2257-66. Doi: <https://doi.org/10.1080/00032711003698838>
16. St Pierre KA, Desideiro K, Hall AB. Recovery of oxygenated ignitable liquids by zeolites, Part I: Novel extraction methodology in fire debris analysis. *Forensic Sci. Int.* 2014;240:137-43.
17. Katte W, Specht W. Die chemische Identifizierung von Benzinrückständen. *Archiv für Kriminologie.* 1955;115:116-17.
18. Adams DL. The extraction and identification of small amounts of accelerants from arson evidence. *Journal of Criminal Law, Criminology and Police Science.* 1957;47(5): 593-6.
19. Cadman WJ, Johns T. Application of the gas chromatograph in the laboratory of criminalistics. *J. Forensic Sci.* 1960;5(3):369-85.
20. Lucas DM. The identification of petroleum products in forensic science by gas chromatography. *J. Forensic Sci.* 1960;5(2):236-47.
21. Mach MH. Gas chromatography-mass spectrometry of simulated arson residues using gasoline as an accelerant. *J. Forensic Sci.* 1977;22(2):348-57.

22. Meal L. Arson analysis by second derivate ultraviolet spectrometry. *Anal. Chem.* 1986;58:834-36. Doi: <https://doi.org/10.1021/ac00295a041>
23. Frysinger GS, Gaines RB. Forensic analysis of ignitable liquids in fire debris by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J. Forensic Sci.* 2002;47(3):471-82.
24. Phillips JB, Tang Y, Cerven JF. Prospective new method for fire debris analysis using comprehensive two-dimensional gas chromatography, Pittsburgh Conference, Chicago, IL. 1996.
25. Tiyaopongpattana W, Wilairat P, Marriott PJ. Characterization of biodiesel and biodiesel blends using comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J. Sep. Sci.* 2008;31(14):2640-49. doi: 10.1002/jssc.200800234.
26. Fialkov A, Gordin A, Amirav A. Hydrocarbons and fuels analyses with the supersonic gas chromatography mass spectrometry e the novel concept of isomer abundance analysis. *J. Chromatogr. A.* 2008;1195(1-2):127-135. Doi: 10.1016/j.chroma.2008.04.074
27. Salgueiro PAS, Borges CMF, Bettencourt da Silva RJN. Valid internal standard technique for arson detection based on gas chromatography mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 2012;1257: 189-194.
28. Baerncopf JM, Mc Guffin VL, Waddell Smith R. Effect of gas chromatography temperature program on the association and discrimination of diesel samples. *J. Forensic Sci.* 2010;55:185-92.
29. Clodfelter RW, Hueske EE. A comparison of decomposition products from selected burned materials with common arson accelerants. *J. Forensic Sci.* 1976;22(1):116-18.
30. Smith MR. Arson analysis by mass chromatography. *Anal. Chem.* 1982;54(13):1399A-409A. Doi: <https://doi.org/10.1021/ac00250a002>
31. Stone IC, Lomonte JN. False positive in analysis of fire debris. *Fire and Arson Investigator.* 1984;34(3):36-40.
32. Bertsh W. Volatiles from carpet. *J. Chromatogr. A.* 1994;674(1-2):329-33. Doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)85238-3](https://doi.org/10.1016/0021-9673(94)85238-3)
33. Lentini JJ, Dolan JA, Cherry C. The petroleum-laced background. *J. Forensic Sci.* 2000;45(5):968-89. Doi: 10.1520/JFS14819J

34. Almirall JR, Furton KG. Characterization of background and pyrolysis products that may interfere with the forensic analysis of fire debris. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2004;71(1), 51-67. Doi: <http://dx.doi.org/10.12988/pacs.2013.3413>
35. Darrer M, Jacquemet-Papilloud J, Delémont O. Gasoline on hands: Preliminary study on collection and persistence. *Forensic Sci. Int*. 2008;175(2-3);171-178. Doi: 10.1016/j.forsciint.2007.06.017
36. Birks HL, Cochran AR, Williams TJ, Jackson GP. The surprising effect of temperature on the weathering of gasoline. *Forensic Chem*. 2017;4:32-40. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.forc.2017.02.011>
37. Turner DA. A comprehensive study of the alteration of ignitable liquids by weathering and microbial degradation. *J. Forensic Sci*. 2017;63(2):1-8. Doi: 10.1111/1556-4029.13527
38. Kolleck M. Fire suppression technology applied to chemical/biological warfare protection, *Survivac Bull*. [Internet]. 2001 [revisión 2019 ag. 5]; 17(2). Disponible en: <http://cssystemsgpg.com/index.php/products/fire-suppression>
39. Turner DA, Goodpaster JV. The effects of microbial degradation on ignitable liquids. *Anal. Bioanal. Chem*. 2009;394(1):363-371. Doi: 10.1007/s00216-009-2617-z
40. Hutches K. Microbial degradation of ignitable liquids on building materials. *Forensic Sci. Int*. 2013;232:38-41.
41. Turner DA, Goodpaster JV. Preserving ignitable liquid residues on soil using Triclosan as an anti-microbial agent". *Forensic Sci. Int*. 2014;239, pp. 86-91.
42. Alberca CM, García C. Study of chemical modifications in acidified ignitable liquids analyzed by GC-MS. *Sci. Justice*. 2015;55(6):446-55. Doi: 10.1016/j.scijus.2015.06.006
43. Alberca CM, Ortega FE, García C. Study of spectral modifications in acidified ignitable liquids by ATR-FTIR spectroscopy. *Appl. Spectrosc*. 2016;70(3):520-30. Doi: 10.1177/0003702815626681
44. Jhaumeer-Laulloo S, Maclean J, Ramtoola L., Duyman K, Toofany A. Characterization of background and pyrolysis products that may interfere with forensic analysis of fire debris in Mauritius. *Pure Appl. Chem. Sci*. 2013;1(2):51-61. Doi: <http://dx.doi.org/10.12988/pacs.2013.3413>

45. Li D, Liang H, Shen Y. An analysis of background interference on fire debris. *Procedia Eng.* 2013;52:664-670. Doi: 10.1016/j.proeng.2013.02.203
46. Aqel, A. Dhabbah, A.M., Yusuf, K. AL-Harbi N, Al-Othman Z, Badjah-Hadj-Ahmed Y. Determination of gasoline and diesel residues on wool, silk, polyester and cotton materials by SPME-GC-MS. *J Anal Chem.* 2016;71:730-36. Doi: <https://doi.org/10.1134/S1061934816070029>
47. Guerrero G, Chenb E, Powersa R, Brooke W. The potential interference of body products and substrates to the identification of ignitable liquid residues on worn clothing. *Forensic Chem.* 2013;12:46-57.
48. Zorzetti BM, Shaver JM, Harynuk JJ. Estimation of the age of a weathered mixture of volatile organic compounds. *Anal. Chim. Acta*, 2011;694(1-2):31-37. Doi: 10.1016/j.aca.2011.03.021
49. Zorzetti BM, Harynuk JJ. Using GC x GC-FID profiles to estimate the age of weathered gasoline samples. *Anal. Bioanal. Chem.* 2011;401(8):2423-2431. Doi: 10.1007/s00216-011-5130-0
50. Monfreda M, Gregori A. Differentiation of unevaporated gasoline samples according to their brands, by SPME-GC-MS and multivariate statistical analysis. *J. Forensic Sci.* 2011;56(2):372-80. Doi: 10.1111/j.1556-4029.2010.01644.x
51. Allen A, Williams M, Sigman E. Application of likelihood ratios and optimal decision thresholds in fire debris analysis based on a partial least squares discriminant analysis (PLSDA) model. *Forensic Chem.* 2019;16:100-8. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.forc.2019.100188>