

Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Atış Artıkları El Swaplarında Antimon Elementinin Belirlenmesi

Determination of Antimony Element in Gunshot Residue Hand Swabs by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Bayram Yüksel, Aynur Özler Yiğitler, Taner Bora, Aydın Bozkurt, Murat Çavuş

Corresponding author: Bayram Yüksel

Midyat Police Headquarters, Crime Scene Analysis Regional Management Office, Midyat Government Office, Midyat, Mardin, Türkiye
email: bayramyukse183@gmail.com

ÖZET

AMAÇ: Ateşli silah kalıntılarının tanımlanması ve belirlenmesi ateşli silahlarla ilgili kriminal vakaların aydınlatılmasında oldukça önemlidir. Günümüzde ateşli silah kalıntılarında bulunan anorganik partüküllerin analizine dayalı yöntemler laboratuvar ortamlarında rutin olarak uygulanmaktadır. Bu çalışmanın amacı Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometre (GFAAS) enstrümanı kullanılarak atış artıkları el swaplarında antimon elementini belirleme yönteminin geliştirilmesidir.

YÖNTEM: Çalışmada atış artıkları swap örneklerinde Zeeman zemin düzeltmeli GFAAS yöntemi ile antimon analizi yapılmıştır. El svabı çalışması için kullanılan silah ve mühimmat sırasıyla Sarsılmaz Kılınc Mega 2000 ile MKE 9 mm x 19 Parabellum'dur. Swap örneklerini almak için hastane tipi flaster bant kullanılmıştır. Analizden önce el swapları örnekleri 5 mL %8'lik (v: v) nitrik asitle muamele edilmiştir.

BULGULAR: Yöntem sırasıyla 3,31 µg/L ve 9,93 µg/L'ye eşit gözlenebime sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) ile 0-200 µg/L antimon konsantrasyonu arasında doğrusallık gösterdi. Kalibrasyon grafiği yüksek bir korelasyon katsayısı (r=0,9992) ile karakterize edildi. Referans standart antimon çözeltisine uygulanan yöntem sonucunda sırasıyla %100,99 ve %2,06'a eşit başarılı bir yüzde geri kazanım ve yüzde bağıl standart sapma elde edilmiştir.

SONUÇ: Atış artıkları swaplarında antimon analizi için geliştirilen yöntem, diğer analiz yöntemlerine göre basit, hızlı ve hassas bir yöntemdir. Yöntem çok yüksek miktarda kimyasal gerektirmedüğinden taramalı elektron mikroskobu-enerji ayırıcı x-ışını spektroskopisi (SEM-EDS) veya eşleşmiş plazma – kütle spektrometresi (ICP-MS) gibi diğer yöntemlere göre daha ekonomiktir. Bu çalışmada önerilen yöntemin dezavantajı ise tanımlanan atış artığı elementi hakkında morfolojik bilgi vermemesidir. Sonuç olarak, GFAAS ile laboratuvar ortamlarında rutin olarak uygulanabilecek bir atış artığı analizi yöntemi geliştirilip valide edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atış artıkları, antimon, GFAAS, el swapları, adli kimya.

ABSTRACT

OBJECTIVE: Determination and identification of gunshot residue (GSR) is quite important to illuminate the criminal cases related to firearms. At present, methods based on analysis of inorganic particles existing in gunshot residue are routinely performed in the laboratory settings. The purpose of this study is to develop a method for determination of antimony element in gunshot residue hand swabs using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry.

METHODS: In this study, analysis of antimony in gunshot residue swab samples was performed with GFAAS equipped with Zeeman background correction. The firearm used for the hand swab study was Sarsılmaz Kılınc Mega 2000 loaded with MKE 9 mm x 19 parabellum ammunition. In order to have swab samples, medical type plaster band was utilized. Prior to analysis, hand swab samples were pre-treated with 5 mL of 8% (v: v) nitric acid.

RESULTS: The method showed linearity in the range of 0-200 µg/L antimony concentration, with a detection and quantification limit of 3.31 µg/L and 9.93 µg/L, respectively. The calibration curve was characterized by a high correlation coefficient (r=0.9992). As a result of the method that was applied to the standard antimony solution, successful percent recovery and percent relative standard deviation equal to 100.99% and 2.06% were, respectively, obtained.

CONCLUSION: The method developed for antimony determination in gunshot residue hand swabs is relatively simple, rapid and sensitive. Since this method does not require large amount of chemical reagents, it is relatively much more economical than such other scanning electron microscopy with X-ray microanalysis (SEM-EDS) and inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) methods. Disadvantage of the method proposed in this study is that no morphological information is given about the identified gunshot residue element. As a result, gunshot residue analysis by GFAAS which can be routinely performed in the laboratory settings has been developed and validated.

Keywords: Gunshot residue, antimony, GFAAS, hand swabs, forensic chemistry.

GİRİŞ

Ateşli silah vakalarında adli analizlerin önemli bir yönü de atış artıklarının (GSR) tespiti ve belirlenmesidir. Atış artıkları terimi; kurşun stıfnat, baryum nitrat ve antimon sülfür gibi primerde bulunan maddelerden oluşan anorganik oksitlere işaret etmektedir. Ateşleme iğnesi primere çarparak onu ateşlediğinde, bu bileşikler hızlı ısı bir bozunuma uğrayarak buharlaşırlar. Metaller yeniden yoğunlaşarak küçük (<10µm) oksit parçacıklarına dönüşürler. Bu parçacıklar yoğunlaşma sonucu meydana geldiklerinden, düz dairesel veya oval bir morfolojiye sahiptirler. Geleneksel atış artıkları analizinde taramalı elektron mikroskobu-enerji ayırıcı x-ışını spektroskopisi (SEM/EDS) kullanılır. Hedef parçacıkların tanımlanması enerji ayırıcı x-ışını spektroskopisi (EDS) ile karakterize edilen morfolojik yapıya dayanır. Elementel bileşim ve parçacık morfolojisi atış artıkları tanımlaması için eksiksiz nihai bir sonuç olarak düşünülür (1,2). Hassas kapsülün yapısal bileşimi Tablo 1'de gösterilmiştir.

Birincil atış artıklarını (primer) belirlemede kullanılan yöntem analitik nitel bir metottur. Atış artıkları AAS (Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi) ve ICP-MS (eşleşmiş plazma – kütle spektrometresi) yöntemleri ile nicel olarak belirlenebilir. SEM-EDS ve AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) yöntemleri ile ise atış artıkları nitel olarak belirlenebilir. Bu yöntemler için olay yerinden alınan örnekler kurbanın ya da şüphelinin cilt yüzeyinden alınmalıdır. Atış artıklarının alınmasının gecikmesi, örnek alınacak kişilerin hareket etmesi ya da örnek alınacak vücut bölgelerinin otopside önce yıkanması, atış artıklarının azalmasına ya da tamamen kaybolmasına neden olur (3). Atış artıklarının başarılı bir şekilde belirlenmesi ve tanımlanması, kalıntıların etkin şekilde toplanmasının zorluğundan dolayı sınırlıdır. Primerbazlı metal kalıntılarını (Pb, Ba, Sb) toplamak için el ve giysilerden swap alma, yapışkan bant ile swap alma, vakumlama ve saç örnekleme gibi çeşitli yaklaşımlar mevcuttur (4,5).

Yüksel B et al. Determination of Antimony Element in Gunshot Residue Hand Swabs by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Modern barut veya dumansız barut yaklaşık 23 kadar organik bileşik içerir. Nitroselüloz daima nitrat veya azot içeren diğer bileşiklerle birlikte fiilen mevcuttur. Bu bileşiklerden bir tanesi olan difenilamin (barutta sabitleyici olarak kullanılır) sülfürik asit içeren reaktiflerle belirlenebilir (6). Modern barutlar aynı zamanda temel içeriği nitroselüloz olduğunda "tek-bazlı" olarak, içeriğinde ek olarak %1 ila %40 arasında nitrogliserin olduğunda "çift-bazlı" olarak tanımlanırlar.

Metal parçacıkları ateşli silah kullanmadığı halde otomobil ve endüstriyel araçların tamirinde çalışan kişilerden de toplanabileceğinden, primer metal bazlı atış artıklarının değerlendirilmesi, sonuç kesinliğini düşürebilir. Alternatif bir yöntem olarak dumansız barutun tamamlanmamış yanması sonucu ortaya çıkan organik atış artıklarının (OGSR) analizi düşünülebilir. OGSR bileşiklerinin çoğunun lipofilik özelliği cilde yapışmayı kolaylaştırdığından ikincil transfere yatkınlığı daha azdır. En sık görülen OGSR bileşikler etil sentralit (EC), difenilamin (DPA) ve DPA'nın azotlu ürünleri olan n-nitrodifenilamin (N-NODPA) ve 2-nitrodifenilamin (2-NDPA) şeklinde sıralanabilir (7-9). Bu bileşiklerin ve diğer sık görülen organik bileşiklerin ateşli silah kullanılan kişilerin elleri üzerindeki kalıcılığı gösteren araştırmalar detaylı bir şekilde çalışılmıştır (8). Önceki çalışmalar organik bileşiklerin genellikle ateşlemeden sonra 3 ile 4 saat kadar belirlenebileceğini göstermişlerdir. İyon hareketlilik spektroskopisi (IMS) ile yapılan bir çalışma neticesinde ateşleme üzerinden 3-4 saat geçtikten sonra organik atış artıkları konsantrasyonları belirleme sınırının (LOD) altına düşmüştür (9).

Tablo 1: Hassas kapsülün (primer) bileşimi

Başlatıcı Madde	Kurşun Stıfnat $C_6HNO_3O_8Pb$
Yükseltgen Madde	Baryum Nitrat $Ba(NO_3)_2$
Yakıt	Antimon Sülfür Sb_2SO_3

MATERYAL VE METOD

Çalışmada atış artıkları svap örneklerinde Agilent AA 280Z (Agilent, ABD) Zeeman zemin düzeltmeli GFAAS yöntemi ile antimon analizi yapılmıştır. Işık kaynağı olarak Oyuk Katot Lambası (Agilent, Amerika Birleşik Devletleri) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak analitik saflıktaki (%99,999) argon gazı (Vaşak Gaz, Ankara, Türkiye) kullanıldı. GFAAS yöntem parametreleri Tablo 2’de özetlenmiştir.

El svabı çalışması için silah ve mühimmat olarak sırasıyla Sarsılmaz Kılınc Mega 2000 (Düzce,

Tablo 2: GFAAS sistemi analiz parametreleri

Element – matriks	Sb-GSR (Atış artıkları)
Enstrüman	Zeeman
Konsantrasyon birimi	µg/L
Enstrüman modu	Absorbans
Örnekleme	Otomatik-karıştırma
Kalibrasyon modu	Konsantrasyon
Ölçüm modu	Pik yüksekliği
Standart ölçüm tekrarı	3
Örnek ölçüm tekrarı	3
Genişleme faktörü	1.0
Dalga boyu	217.6nm
Slitgenişliği	0.2nm
Kazanç	66%
Akım	10.0mA
Zemin düzeltme	BC on
Standart 1	20.0µg/L
Standart 2	40.0µg/L
Standart 3	60.0µg/L
Standart 4	80.0µg/L
Yeniden kalibrasyon	50 örnekte bir
Kalibrasyon algoritması	Doğrusal

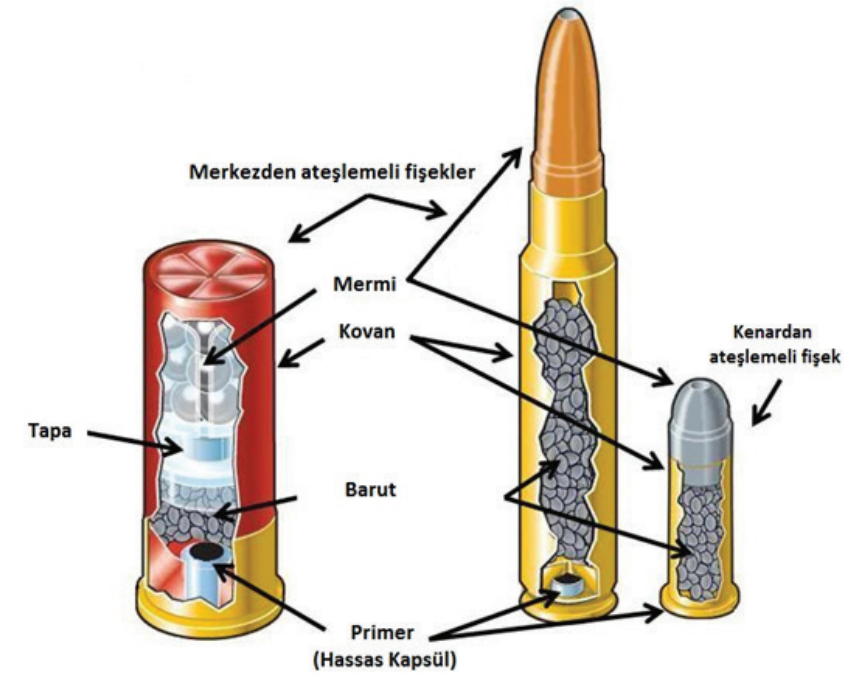
Türkiye) ile MKE 9 mm x 19 Parabellum (Ankara, Türkiye) kullanıldı. Analiz örnekleri Ankara Kriminal Polis Laboratuvarı’nda balistik inceleme uzmanların yaptıkları deneme atışlarından sonra sağ ve sol el içi ve el üstü yüzeylerinden alınmıştır. Deneme atışı yapan personelin bilgilendirilmiş olurları ile kurum araştırma izni 08.01.2016 tarih ve 21815799.4517.(91265)/00330 sayılı yazı ile Ankara Kriminal Polis Laboratuvarı Müdürlüğünden alınmıştır. Örnekler ve kontrol numuneleri plastik kapaklı deney tüplerine alındı. Svap örneklerini almak için 5x5 cm boyutunda hastane tipi flaster bant (Beta İpek, Betasan, Kocaeli, Türkiye) kullanıldı. Analizden önce el svapları örnekleri 5ml %8’lik (v:v) nitrik asitle (Merck, Almanya) muamele edildi. Atış artıklarından antimon elementini çözünür hale getirmek için 5mL %8’lik nitrik asit içerisindeki svap örnekleri dakikada 200 dönüşe ayarlı sallayıcıda (Certomat S II, Melsungen, Almanya) 30 dakika çalkalandı. Diğer analiz çözeltilerini hazırlamak için 18 MΩ.cm öz dirençli ultra saf su (Human UP 900 Scholar-UV, Kore) kullanıldı.

Kalibrasyon standartlarını hazırlamak için 1000 µg/mL antimon standardı (SCP Science AA Standards, Fransa) %4’lük (v:v) HNO₃ çözeltisiyle seyreltilerek 20, 40, 60 ve 80 µg/L konsantrasyonlarında ara standart çözeltiler hazırlandı. Analizde kullanılan bütün cam malzemeler en az bir gece önceden %10’luk (v:v) nitrik asitte bekletildi.

Yöntem Optimizasyonu

Bu spektroskopik analizden en iyi performansı elde etmek için önemli parametreler üzerinde çalışıldı. Matrikse uygun dalga boyu tercihi, gerçek örneklerdeki elementel antimon konsantrasyonuna uygun kalibrasyon aralığı, en uygun grafit fırın programının değerlendirilmesi ve doğrusal çalışma aralığının belirlenmesi, bu atomik absorpsiyon spektrometre yönteminin geliştirilmesinde ve validasyonunda temel kriterler olarak belirlendi. Atış artıkları svap örneklerinde antimon elementinin belirlenmesi için önerilen grafit fırın programı Tablo 3’de bildirildi.

GFAAS sisteminde antimon belirlemesi için dalga boyu ve slit genişliği sırasıyla 217,6 nm ve 0,2 nm’ye ayarlandı. Önerilen yöntem 0-200 µg/L antimon konsantrasyonu arasında doğrusallık gös-



Şekil 1: Ateşli silah kartuşlarının şematik gösterimi

terdi. Kalibrasyon standartlarını belirlemek için gerçek atış artıkları svaplarındaki yaklaşık alt sınır antimon konsantrasyonu 10 µg/L olarak saptandı. Bu nedenle, kalibrasyon standartları (20, 40, 60 ve 80 µg/L) olarak hazırlandı.

şeklinde bulunmuştur. Kalibrasyon grafiği eşitliğinde “Abs” absorbansı, “C” ise µg/L biriminde antimon konsantrasyonunu gösterir. Kalibrasyon grafiği incelenen kalibrasyon aralığında iyi bir doğrusallık göstermiştir (Şekil 3).

Yöntemin validasyonu 100 µg/L konsantrasyonlu referans standart antimon çözeltisinin (High Purity Standards, Charleston, ABD) kullanımıyla kesinlik, doğruluk ve geri kazanım açısından yapılmıştır. Referans standart antimon çözeltisine uygulanan yöntem sonucunda sırasıyla % 100,99 ve % 2,06’ya eşit başarılı bir yüzde geri kazanım

BULGULAR

Yöntem Validasyonu

Korelasyon katsayısı ve kalibrasyon grafiğinin eşitliği sırasıyla r=0,9997 ve Abs=0,0045C+0,0047

Tablo 3: Atış artıkları el svaplarında Antimon belirlemesi GFAAS sıcaklık programı

Basamak	Sıcaklık(°C)	Zaman(s)	Akış(L/min)	Sinyal toplama	Okuma
1	65	5,0	0,3	×	Hayır
2	95	2,0	0,3	×	Hayır
3	120	8,0	0,3	×	Hayır
4	350	10,0	0,3	×	Hayır
5	700	12,0	0,3	×	Hayır
6	700	1,0	0,0	×	Hayır
7	2700	1,0	0,0	✓	Evet
8	2700	0,6	0,0	✓	Evet
9	2700	3,0	0,3	×	Hayır



Şekil 2: Atış artıklarının gece çekiminde görünüşü

ve yüzde bağıl standart sapma (RSD) elde edilmiştir. Referans standart antimon çözeltisinin analiz sonuçları Tablo 4’de özetlenmiştir.

Gözlenebilme ve Alt Tayin Sınırı

Gözlenebilme sınırı (LOD) ve alt tayin sınırı (LOQ) yanıtın standart sapması ve kalibrasyon eğrisinin eğimine dayanarak ICH (International Conference on Harmonization) talimatlarına göre belirlenmiştir [10].

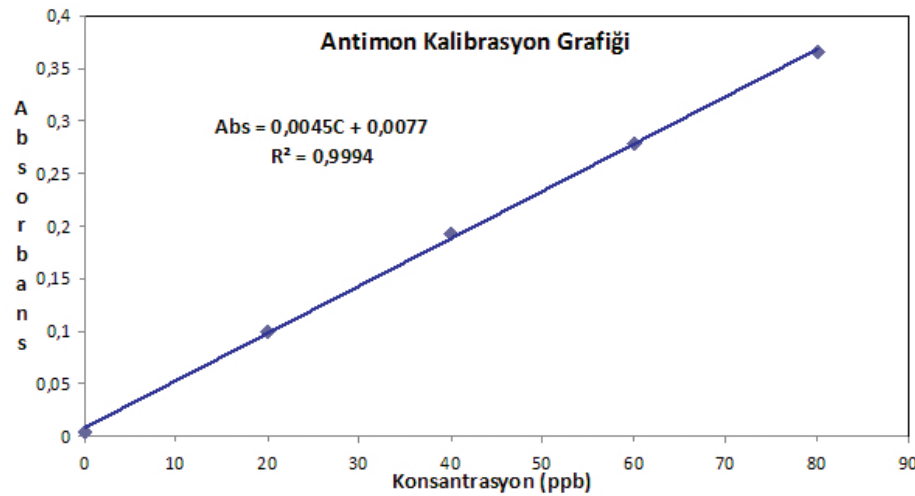
Gözlenebilme sınırı için gerçek olaylarda kontrol numunesi olarak alınan numuneler tanık numune (atış artığı alma işlemine uygun olarak atış artığı içermeyen ellerden alınmış swap numuneleri) olarak kullanılmıştır. 20 adet bağımsız numune analiz edilmiştir. ICH talimatlarına göre; $LOD=3.3\sigma/S$, $LOQ=10\sigma/S$, σ yanıtın standart sapması iken S ise kalibrasyon eğrisinin eğimidir. Yöntemde LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 3,31µg/L ve 9,93µg/L olarak hesaplanmıştır.

TARTIŞMA

Kalıntı delili olarak atış artıklarının deri üzerinde tipik olarak yaklaşık yarılanma ömrü 1 saattir ve 4 saate kadar kalıcılığı vardır [11,12]. Zaman geçtikçe atıcının elindeki parçacık sayısı azalır ve analizi yorumlamak giderek güçleşir. Ayrıca parçacık delilleri; anorganik atış artıkları ya da organik atış artıkları ateşlenen silahın çevresinde bulunan herhangi birinin üzerinde birikebilir [1,13] ve bu parçacıklar doğal yollarla kendiliğinden ikincil transfere uğrayabilir [1,12,14,15]. Parçacık yoğunluğu düştükçe, test sonucunun pozitif şeklinde yorumlanması daha zor hale gelir.

Günümüzde anorganik atış artıklarını belirlemede kullanılan standart yöntem baryum, antimon ve kurşun gibi metallerin çeşitli kombinasyonlarını içeren morfolojideki parçacıkları belirlemeye dayanmaktadır [1,16]. Atış artıkları analiz sonuçları yorumlanırken bu parçacıkların kalıcılık süresi ve ikincil transfer olasılığı düşünülmelidir [14,15]. Özellikle analiz sonrası çok küçük miktarda atış artıkları bulunduğu bu endişeler artmaktadır. Çünkü atış artıklarının az miktarda bulunması ateşlemeden sonra geçen zamana bağlı olarak azalabileceği gibi ikincil transfer veya diğer farklı sebeplerden kaynaklanabilir.

Çalışmamızda atış artıkları swaplarında antimon belirlemesi için Zeeman zemin düzeltmeli grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometre yöntemi geliştirilerek valide edilmiştir. Zemin düzeltmede Zeeman-Etkisini kullanarak; kuvvetli bir man-



Şekil 3: Antimon kalibrasyon grafiği

Tablo 4: Referans Standart Antimon Çözeltisinin Analizi

Sertifikalı referans (High puritystandards)	Analiz sayısı (n)	Sertifika değeri	Ölçülen değer	Gerikazanım (%)	RSD (%)
Antimon	10	100,0±0,5 µg/L	100,99±2,08 mg/kg	100,99	2,06

yetik alan hızlı diziler halinde açılıp kapatılır. Toplam absorpsiyon (elemente özgü ve elemente özgü olmayan zemin absorpsiyonu) manyetik alan kapalıyken ölçülür. Zemin absorpsiyonu ise manyetik alan açıkken ölçülür. Bu iki değer farklı elemente özgü düzeltilmiş absorpsiyonu verir. Zeeman tekniğini kullanmanın avantajları aşağıdaki şekilde sıralanabilir [17].

- Toplam ve düzeltilen absorpsiyonu aynı dalga boyunda ölçme,
- Hızlı düzeltme ve yapılandırılmış zemin,
- Zemin düzeltmesi için özel bir lambaya gerek olmayışı,
- Tüm dalga boyu aralığında düzeltme,
- Daha iyi sinyal-gürültü oranı.

Çalışmamızda atış artıkları swaplarında antimon analizi için geliştirilen yöntem diğer analiz yöntemlerine göre basit, hızlı ve hassas bir yön-

temdir. Yöntem çok yüksek miktarda kimyasal gerektirmedikten SEM-EDS veya ICP-MS gibi diğer yöntemlere göre daha ekonomiktir. Bu çalışmada önerilen yöntemin dezavantajı ise tanımlanan atış artığı elementi hakkında morfolojik bilgi vermemesidir.

Atomik Absorpsiyon Spektrometre yöntemi ile atış artıkları swaplarında antimon analizi yapıldığında ölçülen antimon konsantrasyonu (35 ng/swap) üzerinde olduğunda anlamlıdır [18]. Bu konsantrasyon bizim çalışmamıza uyarlandığında 7 µg/L seviyesine eşit olur. Ancak validasyon çalışmamıza göre LOQ değerimiz 9,93 µg/L olarak hesaplanmıştır. Bu nedenle, antimon elementi açısından atış artıkları analizi sonucu yalnızca ölçülen antimon seviyesi 9,93 µg/L ve üzeri konsantrasyonlarda pozitif olarak değerlendirilirken daha düşük konsantrasyonlarda negatif olarak değerlendirilir.

KAYNAKLAR

1. Dalby O, Butler D, Birkett JW. Analysis of gunshot residue and associated materials—a review. J Forensic Sci 2010;55(4):924–43.
2. Meng HH, Caddy B. Gunshot residue analysis. J Forensic Sci 1997;42(4):553–70.
3. Molina DK, Martinez M, Garcia J, DiMaio VJ. Gunshot residue testing in suicides: Part I: analysis by scanning electron microscopy with energy dispersive x-ray. Am J Forensic Med Pathol 2007;28(3):187-90.
4. Newton JT. Rapiddetermination of antimony, barium, and lead in gunshot residue via automated atomic absorption spectrophotometry. J Forensic Sci 1981;26(2):302–12.
5. MacCrehan WA, Layman MJ, Secl JD. Hair combing to collect organic gunshot residues (OGSR). Forensic Sci Int 2003;135(2):167–73.
6. Maloney RS, Thornton JL. Color tests for diphenylamine stabilizer and related compounds in smokeless gunpowder. J Forensic Sci 1982;27(2):318-29.
7. Yüksel B, Şenocak N, Bora T, Arıca E, Eroğlu A. Importance of Organic Compounds in Gunshot Residue Analysis. Booklet of Spring Symposium of Forensic Science, 2014:314.
8. Zhao M, Zhang S, Yang C, Xu Y, Wen Y, Sun L, Zhang X. Desorption electrospray tandem MS (DESI-MSMS) analysis of methylcentralite and ethylcentralite as gunshot residues on skin and other surfaces. J Forensic Sci 2008;53(4):807–11.
9. Arndt J, Bell S, Crookshanks L, Lovejoy M, Oleska C, Tulley T, Wolfe D. Preliminary evaluation of the persistence of organic gunshot residue. Forensic Sci Int 2012;222(1-3):137–45.

10. International Conference on Harmonization (ICH) of Technical Requirements for the Registration of Pharmaceuticals for Human Use, Validation of Analytical Procedures: Methodology (ICH-Q2B), 1996. Available at: <http://www.fda.gov/downloads/drugs/guidancecomplianceregulatoryinformation/guidances/ucm073384.pdf> Access Date: September 29, 2015.

11. Brožek-Mucha Z. Chemical and morphological study of gunshot residue persisting on the shooter by means of scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry. *Microsc Microanal* 2011;17(6):972-82.

12. Jalanti T, Henchoz P, Gallusser A, Bonfanti MS. The persistence of gunshot residue on shooters' hands. *Sci Justice* 1999;39(1):48-52.

13. Rijnders MR, Stamouli A, Bolck A. Comparison of GSR composition occurring at different locations around the firing position. *J Forensic Sci* 2010;55(3):616-23.

14. Berk RE, Rochowicz SA, Wong M, Kopina MA. Gunshot residue in Chicago police vehicles and facilities: an empirical study. *J Forensic Sci* 2007;52(4):838-41.

15. Biedermann A, Taroni F. Bayesian networks for evaluating forensic DNA profiling. *Forensic Sci Int* 2009;191(1-3):24-35.

16. Romolo FS, Margot P. Identification of gunshot residue: a critical review. *Forensic Sci Int* 2001;119(2):195-211.

17. Fundamentals, Instrumentation and Techniques of Atomic Absorption Spectrometry, Analytik Jena AG, Konrad-Zuse-Straße 1, 07745 Jena, Germany. Available at: <http://www.analytik-jena.de> Access Date: September 26, 2015.

18. Di Maio VJ. Gunshot Wounds: Practical Aspects of firearms, ballistics, and forensic techniques, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1999;346-7.