



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



DEPTO. DE PASAJES Y
EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

FECHAMIENTO. UN ANALISIS QUIMICO

T E S I S

Que para obtener el título de

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a

MARIO LUIS SOTRES FLORES



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Jurado Asignado

PRESIDENTE	<u>Prof. Manuel Gavaldón Mont</u>
VOCAL	<u>Prof. Carlos Kobeh Hedere</u>
SECRETARIO	<u>Prof. Carlos Romo Medrano</u>
1er. SUPLENTE	<u>Prof. Enrique Fuentes Cáceres</u>
2do. SUPLENTE	<u>Prof. Pedro Villanueva González</u>

Lugar donde se desarrolló el trabajo:


Instituto de Investigaciones Antropológicas UNAM

Sustentante:



Mario Luis Sotres Flores

Asesor del Tema:



Carlos Romo Medrano

I N D I C E

Introducción	1
Resumen	7
2. Generalidades	8
2.1) Introducción	8
2.2) Principios Fundamentales de la Técnica	8
2.3) Preparación y Fechamientos de Muestras	11
2.4) Fechamiento de Carbón Vegetal	13
2.5) Fechamiento de Madera	15
2.6) Fechamiento de Huesos	16
2.7) Fechamiento para el Hierro	17
2.8) Otros Materiales Adecuados para Fechamiento	18
2.9) Recolección y Almacenamiento de la Muestra para Fechamiento	18
3. Técnica	20
3.1) Descripción General	20
3.2) Principios de Operación	26
3.3) Diagrama de Flujo	28
3.4) Preparación de la Muestra para Conteo	32
3.5) Métodos de Conteo	32
3.6) Principios Básicos del Contador de Centelleo Líquido	38
3.7) Cálculos	39

4.	Resultados	44
4.1)	Cromatografía	44
4.2)	Conteo	46
4.3)	Resultados	46
	Conclusiones	59
	Bibliografía	60

I N T R O D U C C I O N

Una de las más recientes innovaciones en fechamiento por C-14 ha sido la determinación de lo que en forma natural aparece en el radiocarbono mediante conteo por centelleo líquido. En 1953 un estudio realizado por Hayes, Williams y Rogers en solventes para sistemas por centelleo líquido les permitió reportar, aunque inexplicablemente, altas velocidades de conteo para compuestos del tipo p-cumeno. Un estudio posterior reveló altas velocidades de conteo para materiales de origen biológico que derivan su carbón primario de CO₂ atmosférico y bajas velocidades para materiales producidos de químicos derivados del petróleo. Los resultados de estas investigaciones mostraron claramente la posibilidad de utilizar el centelleo líquido para medir la aparición natural del radiocarbono.

La introducción del conteo por centelleo líquido al fechamiento por radiocarbono fue primeramente aplicado en 1954 por Arnold, Audric y Long y posteriormente en 1955 contribuyeron Pringle, Funt y Turchinetz. Estos investigadores vieron las ventajas de preparar las muestras en forma líquida y determinar su actividad a través del centelleo líquido.

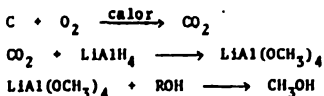
El uso de muestras líquidas, permite que una mayor cantidad de carbón pueda ser analizada en una sola muestra (esto es mejor que el análisis de la muestra en forma de CO₂ gas) y además retiene una alta eficiencia de conteo, la carencia de la cual ha sido un gran inconveniente en muestras sólidas para conteo del C-14. Las muestras líquidas además presentan el aspecto favorable de que pueden ser contadas en portamuestras baratos

que pueden ser almacenados libres de contaminación y vueltos a utilizar tiempo después para conteo sin necesidad de algún tratamiento.

El mayor problema encontrado al adoptar el conteo por centelleo líquido al fechamiento ha sido la complejidad de los pasos químicos necesarios para convertir las muestras de carbón en un solvente líquido apropiado para el conteo. Las síntesis químicas que han sido más satisfactorias dan altos rendimientos de líquidos orgánicos los cuales son buenos solventes o son compatibles con solventes eficientes.

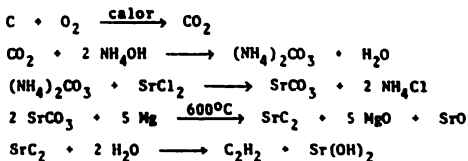
Anderson, Hayes y Arnold en 1955, reportaron un sistema de solventes en los que clasifican a los del tipo alquil-benceno como buenos solventes y a los alcoholes metílico y etílico como diluyentes. En un trabajo posterior de Kerr, Hayes y Ott en 1957, más amplias demandas para buenos solventes fueron especificadas. Ellos señalaron que los compuestos líquidos sintetizados no interfieren con la emisión de luz o absorben la luz emitida. Esos compuestos "quenching" incluyen las aminas, sulfidas y cetonas con absorbentes de luz que consisten en su mayoría de substancias coloreadas.

Más investigadores realizaron muestras para centelleo líquido mediante la síntesis de un solvente de tipo diluyente de las muestras de carbón. Nystrom, Yanko y Brown en 1948 reportaron un método para la síntesis de metanol a partir de CO_2 . El metanol como diluyente permite que el solvente que se cuenta contenga un 40% en peso de la muestra de carbón. Las reacciones químicas son las siguientes:

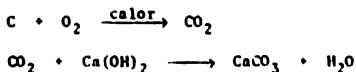


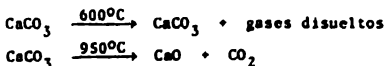
Investigaciones posteriores de Delaney y McAulay en un intento de aplicar éste método para el fechamiento, mostraron que sólo el 25% en peso del metanol puede ser incorporado en el sistema sin pérdida excesiva de altos pulsos que pudieran, con lo cual, limitar el sistema al 10% de la muestra de carbono.

En 1945, Audric y Long prepararon acetileno a partir de la muestra de carbón y disolvieron éste gas en un sistema de solventes tolueno-etanol con un alcance del 12% en peso de la muestra de carbón. Esta forma de sistema (gas diluido) permite que once gramos de una muestra sean contados con un 50% de eficiencia:



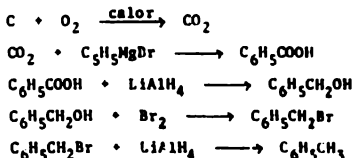
Posteriormente en 1957, Barendsen utilizó una aproximación similar usando CO_2 gas. El reportó que más del 40% en peso del CO_2 puede ser disuelto, pero una reducción de la eficiencia del contador fue notada cuando cantidades del gas exceden del 30% en peso. Sus reacciones químicas fueron:



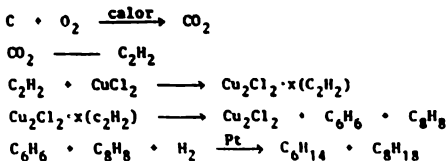


En 1955 otro grupo de investigadores crearon un nuevo diluyente. Este método consiste en convertir la muestra de CaCO_2 y posteriormente a benceno mediante una reacción de Grignard.

El tolueno fue entonces producido por reducción. Este método tiene la desventaja de que requiere un procedimiento químico bastante exacto y una dilución de la muestra de carbono de 6 : 1.

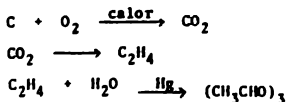


Arnold en 1954 desarrolló una síntesis de hexano-octano, mezcla que permitía más del 50% en peso de la muestra de carbón para ser contado en una sola muestra. Esta síntesis probó ser tediosa y difícil y la relación de hexano-octano obtenida requería un análisis del carbón de cada muestra:

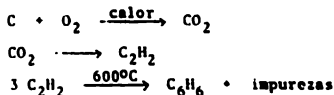


Posteriormente Legor, Pichat, Baret y Delebrías en 1958,

reportaron un sistema para paraaldehidos. El método de preparación de la muestra involucraba una larga síntesis que hacía que el diluyente tuviera características "quenching":

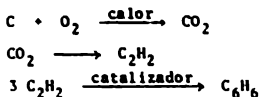


En 1964, Tamers reportó un método para convertir muestras de carbón al excelente solvente de conteo que es el benceno, el cual posee una alta energía de transmisión de propiedades como alto contenido de carbono (92% en peso). La síntesis química involucraba la conversión de la muestra de carbón a acetileno y posteriormente en un paso de pirólisis a altas temperaturas a benceno:



El rendimiento de la síntesis fue reportado como de un 30% con algunas evidencias de que productos extraños se formaron al mismo tiempo de la síntesis.

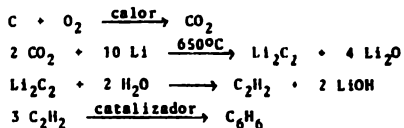
Noakes en 1961, reportó un método catalítico para la conversión de muestras de carbón a benceno:



Este método tiene los buenos atributos de producir sólo

benceno puro en rendimientos mayores del 50%.

En 1965, un reporte de Noakes, Kim y Stripp describieron un nuevo método para producir benceno utilizando las reacciones usadas por Barkers para producir acetileno y un mayor rendimiento en la conversión de la muestra de carbón a benceno fue obtenido:



Esta última reacción se realiza a temperatura ambiente. El método de bajas temperaturas para obtención de benceno ha sido bien recibida por la comunidad científica y es generalmente aplicada en más de 25 laboratorios de fechamiento en todo el mundo. El procedimiento químico para este método es descrito con detalle en este trabajo.

RESUMEN

El estudio que aquí se presenta, se efectúa ante la necesidad de desarrollar un nuevo proceso para el fechamiento arqueológico mediante C-14.

La parte introductiva nos muestra el origen del trabajo y pone en marcha una serie de mecanismos tendientes a desarrollarlo.

El estudio teórico se sustenta en bases químicas y para ello se hace mención de las reacciones químicas fundamentales.

Al efectuar la descripción del proceso, se parte de la realidad de una secuencia de trabajo que abarca dos secciones principales: producción de benceno y conteo de éste en un aparato de centelleo líquido.

2.- GENERALIDADES

2.1) Introducción.- El fechamiento por radiocarbono ha ganado adeptos entre los arqueólogos desde 1950 y en la actualidad, ha crecido tanto, que laboratorios de fechamiento surgen a gran escala. Laboratorios de investigación en varios sitios mejoraron la técnica y aumentaron el número de materiales a los cuales el método de fechamiento se puede aplicar con seguridad.

2.2) Principios Fundamentales de la Técnica.- En las regiones superiores de la atmósfera terrestre existe una actividad dinámica de procesos tales como la radiación cósmica. Algo de esta energía cósmica se utiliza en la producción de neutrones lo cual comienza con altas energías pero disminuye gradualmente después de varias colisiones atómicas. Los neutrones de baja energía reaccionan con nitrógeno mediante la siguiente reacción química:

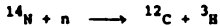


Estudios en laboratorios de los efectos de neutrones energéticos en el aire indican que el nitrógeno es el constituyente más reactivo. La reacción anterior domina, aunque una segunda reacción:



también ocurre. Esta segunda reacción es dominante en energías superiores a 1 meV, mientras que la primera reacción,

por otro lado, se realiza con mayor probabilidad en el rango de 0.4 - 1.0 meV. Un tercer tipo de reacción de neutrones de alta energía con nitrógeno, ha sido reportada en laboratorios:



En esta tercera reacción, la energía no es menor de 4 meV.

En resumen, de las tres reacciones más probables, sólo la primera y la tercera muestran isótopos radioactivos. Es de esperarse que los neutrones producidos por la radiación cósmica puedan producir estos materiales radioactivos en la atmósfera terrestre.

La predicción de las cantidades esperadas de radiocarbono y tritio se pueden realizar teniendo como base alguna información acerca de las probabilidades relativas de las tres reacciones anteriores. La primera reacción es mucho más probable, sin embargo es claro que el rendimiento de radiocarbono estará cerca de ser igual al número total de neutrones generados por los rayos cósmicos y los retenidos en la tierra.

El radiocarbono formado por la primera reacción no es distribuido uniformemente. El campo magnético de la tierra desvía los rayos cósmicos con carga eléctrica por lo que el flujo de neutrones en la estratósfera es más intenso cerca de los polos que en el ecuador. Sin embargo, a diez kilómetros sobre la superficie terrestre, una vez que el carbón se ha convertido en bióxido de carbono, corrientes circulares de aire mezclan las diferentes partes de la atmósfera. En esta forma, aproximadamente 7.5 kilogramos de C-14 son añadidos al depósito terrestre de carbón al año y distribuidos a través de ésta por varios me-

canismos, (fig.1)

Como se podrá ver en la figura la mayor admisión del bióxido de carbono atmosférico ocurre en la superficie del océano por medio de una reacción de intercambio, formando bicarbonatos disueltos en el agua. En la tierra, las plantas convierten el bióxido de carbono en comestibles mediante la fotosíntesis por

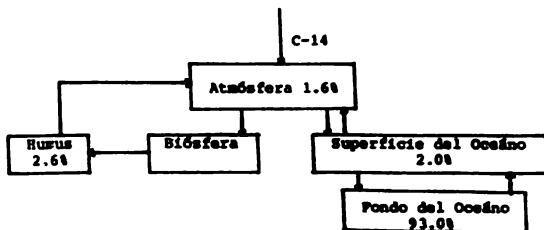


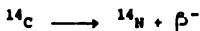
Fig. 1.- Estructura del depósito de carbono terrestre.

lo que el carbón viene a quedar ligado a organismos vivos. Las plantas son alimento de los animales por lo que el C-14 se mueve a través de varios elementos de la biosfera. La muerte eventual de la vegetación o de los animales completa el ciclo y la descomposición del material regresa el bióxido de carbono de nuevo a la atmósfera.

Al tiempo de la muerte de los seres vivos, el proceso de asimilación se detiene repentinamente y por lo tanto no existe proceso por el cual el C-14 de la atmósfera pueda entrar al cuerpo.

El depósito de carbono terrestre contiene cerca de 4×10^{15} kilogramos de carbono (93% de éste en el océano) del cual la forma de C-14 constituye un peso fracción promedio de sólo 1.5×10^{-12} .

En el proceso de desintegración, el C-14 regresa a N-14, emitiendo partículas beta, mediante la siguiente reacción.

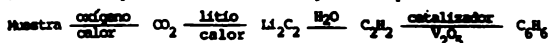


La vida media del carbono se mide contando el número de radiaziones beta emitidas por minuto por gramo de carbono. El C-14 moderno emite cerca de 15 cuentas por minuto por gramo de carbono, mientras que un C-14 que tiene 5700 años de antigüedad, emitirá aproximadamente 7.5 cuentas por minuto por gramo de carbono.

2.3) Preparación y Fechamiento de Muestras.- Cada tipo de material posee problemas especiales respecto a su preparación para fechamiento. Una vez que llega el material al laboratorio, éste (hueso, carbón vegetal, madera, hierro, etc.) es examinado, y los contaminantes son removidos tanto mecánica como químicamente. El material es convertido a gas (dióxido de carbono, metano, acetileno) o bien a líquido (benceno) por quemado o por otros medios.

El dióxido de carbono tiene la gran ventaja de que se produce muy fácilmente pero hay una tendencia a la existencia de impurezas electronegativas, como el cloro. El metano, es más complicado en su producción pero la presencia de impurezas es menor. El acetileno, ha ganado popularidad debido a que es

diatómico en carbón por lo que el gas que se cuenta es más fuerte en elemento radioactivo. Existe un acercamiento disponible por medio del cual la muestra se prepara como un solvente, tal como el benceno. Tales líquidos centellean cuando la energía de decaimiento radioactivo está relacionado con su volumen y electricamente no hay problema en la detección de éstos impulsos luminosos. Una pequeña muestra de un compuesto de carbón original da una muestra líquida en donde la radioactividad está intensamente concentrada. El alto rendimiento de benceno (98% o más) ha sido lograda mediante los siguientes pasos:



utilizando un catalizador de vanadio activado para la conversión del acetileno a benceno. Cinco gramos de carbón en la muestra producen aproximadamente un litro de acetileno, éste se trimeriza para dar benceno, el cual así obtenido es recolectado en forma líquida y colocado en un portamuestras el cual se coloca en un aparato de centelleo líquido.

Todas las impurezas encontradas en madera, carbón vegetal, o cualquier otro tipo de restos pueden ser retirados utilizando una solución de ácido clorhídrico. También el exceso de carbón moderno derivado de absorber ácido húmico del terreno puede ser retirado usando una solución de hidróxido de sodio. Pero en el hueso, donde la estructura porosa tiende a cubrirse de contaminantes, el colágeno original es algunas veces difícil de recuperar independientemente. Un procedimiento adecuado es remover inicialmente las sustancias minerales y algunos orgánicos usando una solución de ácido clorhídrico y lavando posterior-

mente con agua destilada caliente. Otros contaminantes orgánicos, como el ácido húmico y los restos de raíces, permanecen en el residuo. De una forma similar al tratamiento de los huesos se realiza el de las conchas.

2.4) Fechaamiento de Carbón Vegetal.- El carbón vegetal ha adquirido gran importancia como una fuente de carbón radioactivo para el propósito de fechamiento. En 1964, sin embargo, Cook observó la tendencia que tenían los arqueólogos de asumir que cualquier sustancia negra, desmoronada y amorfa, encontrada o excavada, era carbón vegetal y además, consistía exclusivamente de carbón elemental. Cook señaló que las fuentes de carbón elemental o compuesto, en cualquier mancha son básicamente dos: la primera consiste de materia orgánica carbonizada producida por fuego, o bien de origen animal o natural, y la otra consiste de compuestos orgánicos realizados inicialmente por vegetación local o depositada como resultado de aquellas actividades humanas que no consideran la carbonización. Residuos de plantas, junto con toda clase de desperdicios causados por ocupación humana, experimentan una larga serie de transformaciones. La consecuencia general es la formación y acumulación de una sustancia conocida como humus. El producto maduro de la humificación tiene un color, forma y consistencia similar a la del carbón vegetal derivado de otras fuentes y puede ser muy fácil de equivocarse con él. El humus es el producto final de reacciones que han tomado bastante tiempo, durante el cual la sustancia original ha sido removida repetidamente,

con la adición en consecuencia de nuevos compuestos de carbón y la pérdida de viejos. El humus resultante no puede tener un sitio en el pasado en forma automática.

Las ruinas de fuegos son de diferentes categorías. Durante la alta temperatura de combustión de madera, mucha de la materia orgánica sufre una oxidación rápida de carbón a bióxido de carbono. Sin embargo, no todos los fuegos tienen una combustión completa. El material negro (carbón vegetal), queda y consiste de algo de carbón puro pero también de mucha materia orgánica condensada.

Por lo tanto para Cook, el primer paso del arqueólogo es tomar la muestra de la excavación y determinar por medios químicos su probable origen y su composición en términos de carbón elemental o compuesto. Debe ser hábil de saber si su muestra se deriva de una humificación prolongada o de fuego, o de ambos.

Cuando ha determinado que su muestra es carbón vegetal, se manda al laboratorio donde le son extraídos los contaminantes. Residuos de raíces, de tamaño microscópico, son una fuente de carbón moderno en tales muestras y son eliminadas en forma mecánica o química. Carbonatos y ácidos húmicos, adheridos a la muestra por el agua del terreno, se descomponen colocando la muestra en HCl diluido o bien en NaOH, y lavando posteriormente con agua destilada caliente. Luego la muestra es convertida a CO_2 , CH_4 , C_2H_2 o C_6H_6 para ser medida en los contadores.

2.5) Fechaamiento de Madera.- Cuando restos animales son fechados, cada parte del cuerpo da aproximadamente la misma edad debido a que el carbón del cuerpo se deriva en forma directa o indirecta de plantas. Usualmente las partes de las plantas usadas para alimento de los animales son las hojas, espigas o semillas que son parte de las plantas que han adquirido CO_2 fresco de la atmósfera mediante la fotosíntesis. Existe una adición y eliminación continua de elementos en el cuerpo animal, incluyendo al C-14. Como resultado, cuando el metabolismo animal cesa, a su muerte, mucho de su carbón será moderno.

En las plantas, particularmente plantas leñosas, la situación es muy diferente. En un tronco, la madera está colocada en anillos concéntricos que representan cada uno de ellos, un año de crecimiento. Los anillos centrales son los más viejos y los de afuera lo más nuevos. Por lo que, la edad de un árbol decrece del centro del tronco hacia la periferia.

Si esto sucede se pueden tomar varias secciones del árbol para fechaamiento y darán diferentes edades, cada una correspondiente al cese de la actividad metabólica de la sección en particular. Si por ejemplo la muestra tomada consiste de varios anillos concéntricos, la edad obtenida no será de un anillo en particular sino que representará el promedio de los anillos incluidos.

La madera, al igual que el carbón, no presenta problemas de contaminación serios. Cuando se trata de elementos de construcción realizados de madera, tales como vigas, puede también suceder que estos elementos hayan sido utilizados inicialmente

en un edificio ya desaparecido, y que se hayan usado posteriormente en la construcción en la cual fueron hallados.

2.6) Fechamiento de Huesos.- El hueso moderno consiste de aproximadamente 50% de fosfato de calcio (que contiene carbón inorgánico), 10% de carbonato de calcio (que contiene carbón inorgánico), 25% de colágeno (una proteína orgánica) y 5 - 10% de grasa ósea.

Ha habido intentos de usar la porción de carbonatos de los huesos para fechamiento por generación de CO_2 por medio de HCl . Se han hecho esfuerzos para extraer el carbón inorgánico del fosfato de calcio. Sin embargo, existe un error en ambos casos debido a la incidencia del agua del terreno, que los contamina.

Esto ha dejado que el fechamiento de los huesos sea por medio del colágeno. No se conoce mecanismo natural por el cual el colágeno se altere para dar una edad falsa. Un problema aparece, debido a que la cantidad de colágeno que existe en el hueso disminuye con la edad a muy bajas concentraciones, por lo que el aislamiento del colágeno suficiente para fechamiento se hace difícil con los huesos viejos.

Para la preparación de fechamiento, se deben checar microscópicamente los huesos para saber si contienen proteínas exteriores. Después del lavado, el hueso se trata con HCl a temperatura ambiente. El HCl disuelve la materia mineral pero deja cerca del 95% del colágeno como material insoluble. El colágeno entonces es filtrado y secado. Después del secado se convierte a CO_2 .

2.7) Fechaamiento para el Hierro.- El hierro cuando es re fundido de su mineral por el hombre, contiene carbón, si no lo contiene, será muy duro para realizar herramientas y armas. Las aleaciones básicas del hierro -acero, hierro dulce, hierro fundido- se distinguen uno de otro en las diferentes cantidades de carbón que contienen (acero 0.1-2.0%; hierro dulce, menos de 0.06%; hierro fundido 1.6-5.0%). El carbón en las aleaciones del hierro se deriva del combustible usado en su fundición. Cuando el combustible usado para fundir es carbón vegetal o madera, la medición de la actividad del C-14 del carbón en un espécimen de hierro puede dar la fecha de su manufactura.

Para fechar hierro, se siguen los mismos procedimientos que con las muestras orgánicas: 1) la muestra es tratada contra posibles contaminaciones; 2) el carbón es extraído de una forma en que la actividad del C-14 pueda ser medida. El carbón en una muestra de hierro no esté sujeto a contaminaciones de restos de raíces, carbonatos y ácido húmico, de hecho está sellada a un medio ambiente estéril al tiempo de su manufactura. El hierro, sin embargo, se conoce fácilmente cuando suficiente humedad y oxígeno están presentes; muchos especímenes antiguos de hierro tienen casi siempre una capa de óxido de hierro. Esta capa es porosa y puede atrapar pequeñas cantidades de material orgánico, especialmente en la superficie.

El carbón se puede extraer del hierro ya sea disolviéndolo en un ácido que no ataque el carbón o quemando el carbón del hierro a altas temperaturas. La segunda técnica, que extrae carbón de la aleación en la forma de CO_2 , es la más usada.

2.8) Otros Materiales Adecuados para Fechamiento.- Cualquier material que contenga carbón es adecuado para fechar. Materiales orgánicos con alto contenido de carbón, son sin duda, los mejores. En suma a los materiales ya nombrados, los laboratorios para fechamiento están preparados para fechar los siguientes materiales: papel, turba, pergamino, ropa, tejido animal, hojas, polen, suelo carbonoso, conchas y cerámica.

Para materiales de bajo contenido de carbón, grandes cantidades de muestra deben ser utilizadas para obtener un resultado confiable; al contrario, para materiales de alto contenido de carbón, pequeñas cantidades son utilizadas. La siguiente tabla da la cantidad de muestra deseada para ciertos materiales arqueológicos.

2.9) Recolección y Almacenamiento de la Muestra para Fechamiento.- Cuando se ha determinado que una muestra se puede utilizar para fechamiento, se debe tener cuidado en obtener la muestra de su medio original. Si es posible, sólo metal o vidrio puede ponerse en contacto con la muestra. Las herramientas y recipientes deberán estar limpios y libres de materia orgánica, grasa, lubricantes, preservativos, etc. La muestra se debe remover con paletas de metal o espátulas limpias y colocar las de nuevo en recipientes de aluminio nuevos. Si la muestra es muy grande se debe de cortar con material limpio, los cortes se deben realizar sobre aluminio, pero si una parte de la muestra que se está cortando, cayera al suelo, ésta debe ser descartada.

Tabla 1.
Tamaño de la Muestra

Material	Peso Deseado * (gr)	Peso Mínimo (gr)
carbón vegetal	8 - 12	1
madera	10 - 30	3
hueso (fecha carbonato)	100 - 500	50
hueso (fecha colágeno - 5000 años)	200 - 500	100
hueso (fecha colágeno + de 5000 años)	400 - 1000	250
hierro (fundido)	100 - 150	30
hierro (acero)	300 - 500	150
hierro (dulce)	1000 - 2500	300
turba	10 - 25	3

* Muestra Seca

3.- TECNICA

3.1) Descripción General.- El sintetizador de benceno es un sistema que sirve para la conversión de material de tipo carbónáceo o marcado con tritio a benceno para conteo mediante centelleo líquido. El sistema utiliza un catalizador que hace posible una alta eficiencia de conversión y que simplifica grandemente la técnica de síntesis.

Los análisis de C-14 y H-3 pueden realizarse utilizando la técnica de síntesis de benceno. En un principio el sistema fue desarrollado para fechamiento con C-14, pero el mismo aparato y procedimiento puede ser utilizado para realizar mediciones de bajo nivel en muestras de agua marcadas con tritio. El sistema es adecuado para utilizarlo en estudios del agua del subsuelo, estudio sobre contaminaciones del aire y agua del subsuelo y para la medición de muestras biológicas con muy baja actividad.

El sintetizador es un aparato muy eficiente y económico para la síntesis de benceno derivado de muestras que contienen pequeñas cantidades de C-14 y H-3. El sistema utiliza los desarrollos más recientes en síntesis de benceno y por primera vez hace posible un sistema comercial capaz de obtener rendimientos estequiométricos mayores del 90%.

Muchos de los materiales orgánicos y algunos de los inorgánicos para fechamiento son adecuados. Algunos ejemplos de material orgánico incluyen: madera, hidrocarburos, turba, tierra vegetal, carbón vegetal, papel y la fracción orgánica de los huesos. Los materiales inorgánicos pueden ser piedra cali

za, conchas, formaciones en cuevas (carbonatos) y la parte inorgánicas de los huesos.

Una vez que la muestra es limpiada, es convertida a CO_2 ya sea por combustión seca o húmeda, el agua que pudiera estar presente es extraída por congelamiento y el CO_2 puro es pasado a una cámara de reacción que contiene litio metálico fundido. El litio y el CO_2 reaccionan a 625°C para formar carburo de litio. Una vez formado el carburo de litio, se deja enfriar hasta la temperatura ambiente y posteriormente se agrega agua a la cámara de reacción y de esta forma se produce el acetileno, éste es pasado a través de una columna de purificación y posteriormente a una columna que contiene un catalizador de vanadio. El catalizador actúa para trimerizar el acetileno a benceno. El benceno es extraído y colectado en recipientes especiales para conteo los cuales son colocados en un aparato de centelleo líquido. La eficiencia de conversión total es bastante alta y rendimientos del orden de un 90% pueden ser obtenidos.

Tabla 2.

Reacciones Químicas y Rendimientos para la Síntesis del Benceno

Reacciones	Rendimiento de Reacción	Rendimiento Acumulativo
1.- Combustión:		
$\text{C} + \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{calor}} \text{CO}_2(\text{g})$		
2.- Producción del Carburo:		
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{Li} \xrightarrow{\text{calor}} \text{Li}_2\text{C}_2 + \text{Li}_2\text{O}$		
3.- Producción del Acetileno:		
$\text{Li}_2\text{C}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{LiOH}$	95 - 99%	95 - 99%

Reacciones	Rendimiento de Reacción	Rendimiento Acumulativo
4.- Producción del Benceno: $C_2H_2 \xrightarrow{\text{Cst.}} C_6H_6$	90%	85 - 90%

Cuando el sintetizador de benceno se utiliza en conjunto con el aparato de centelleo líquido, datos relativos pueden ser obtenidos de la muestra original. Para resultados más precisos, sin embargo, cuando menos cuatro gramos de carbón deben estar contenidos en la muestra original. Para resultados más precisos, sin embargo, cuando menos cuatro gramos de carbón deben estar contenidos en la muestra original. Algunas estimaciones del carbón presente en los materiales más comunes para fechamiento son: madera 50%; turba 80%; carbón vegetal 90%; concha 25%.

En el proceso de conversión, las muestras son inicialmente convertidas a CO_2 , éste es almacenado en uno o en los dos tanques de almacenamiento de capacidad total de 10 litros que se encuentran en la parte posterior del aparato. A la temperatura del laboratorio ($22^\circ C$ aproximadamente), el almacenamiento de 10 litros del gas es capaz de contener 0.414 moles de CO_2 a una atmósfera de presión. Entonces idealmente, se necesitan 4.96 gramos de carbón en la muestra original para llenar ambos tanques a la presión de una atmósfera.

Asumiendo una conversión total del 85%, estos 4.96 gramos de carbón podrán producir aproximadamente 5 mililitros de benceno puro, lo cual es más que suficiente para una determinación precisa. En el caso en que la muestra fuese limitada, una por

ción del material conteniendo un gramo de carbón puede ser posible de producir poco menos de un mililitro de benceno. Es evidente, por lo tanto, que dos gramos de muestra de madera (que contiene aproximadamente 50% de carbón), podría ser suficiente para obtener resultados razonables. En forma óptima, sin embargo, una muestra de 9-10 gramos de madera es preferible.

Tabla 3.

Cálculos Estequiométricos para la Obtención de Benceno

Los cálculos que se realizan a continuación están basados en una muestra que contiene 4.96 gramos de carbón y realizando la síntesis a una presión igual a una atmósfera.

1.- Combustión:

	C	+	O ₂ (g)	$\xrightarrow{\text{calor}}$	CO ₂ (g)
PM	12.00		31.998		44.00
gr	4.96		13.226		18.187

2.- Producción de Carburo de Litio:

	2 CO ₂ (g)	+	10 Li	$\xrightarrow{\text{calor}}$	Li ₂ C ₂	+	4 Li ₂ O
PM	44.00		6.939		37.878		29.878
gr	18.187		14.341		7.828		24.700

3.- Producción de Acetileno:

	Li ₂ C ₂	+	2 H ₂ O	\longrightarrow	C ₂ H ₂ (g)	+	2 LiOH
PM	37.878		18.00		26.00		23.939
gr	7.828		7.44		5.373		9.895

Tomando en cuenta que esta reacción se lleva a cabo al 90%, la cantidad de acetileno formado será igual a 4.83 gr.

4.- Producción de Benceno:

	3 C ₂ H ₂ (g)	$\xrightarrow{\text{cat}}$	C ₆ H ₆
PM	26.00		78.00

gr 4.835 4.835

Al igual que en la reacción anterior, ésta última reacción se lleva a cabo con una eficiencia del 85% por lo que el benceno obtenido será igual a 4.11 gr. Tomando en cuenta que la densidad del benceno es igual a 0.88 gr/ml, finalmente se obtendrán 4.67 ml de benceno puro.

La cantidad de benceno obtenida de los cálculos anteriores, no es la misma que se obtendría en la Ciudad de México debido a que la presión en ésta no es de una atmósfera sino que es igual a 0.77 atmósferas. Por lo tanto, para conocer la cantidad de benceno puro que se podría obtener a partir de una muestra de carbón, es necesario realizar los cálculos estequiométricos anteriores de nuevo, pero ahora tomando como base otra cantidad de carbón, la cual se calcula de la siguiente manera:

$$P V = n R T$$

sabiendo que:

$$P = 0.77 \text{ atm}$$

$$V = 10 \text{ lts (capacidad total de los tanques)}$$

$$R = 0.082 \text{ lts atm/mol } ^\circ\text{F}$$

$$T = 293 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Si hacemos:

$$n = P V / R T$$

$$n = 0.320 \text{ moles}$$

Multiplicando las moles por el PM del carbón obtendremos los g de carbón:

$$q \text{ de C} = n \times \text{PM}$$

$$g \text{ de C} = 0.32 \text{ moles} \times 12 \text{ g/gmol}$$

$$g \text{ de C} = 3.84 \text{ g}$$

Entonces, nuestra base para los cálculos estequiométricos será de 3.84 g de carbón.

Tabla 4.

Cálculo Estequiométrico para la Obtención de Benceno

(presión = 0.77 atm)

1.- Combustión:

	C	+	O ₂ (g)	$\xrightarrow{\text{calor}}$	CO ₂ (g)
PM	12.00		31.998		44.00
g	3.84		10.239		14.080

2.- Producción de Carburo de Litio:

	2 CO ₂ (g)	+	10 Li	$\xrightarrow{\text{calor}}$	Li ₂ C ₂	+	4 Li ₂ O
PM	44.00		6.939		37.878		29.878
g	14.08		11.102		6.060		19.122

3.- Producción de Acetileno:

	Li ₂ C ₂	+	2 H ₂ O	\longrightarrow	C ₂ H ₂ (g)	+	2 LiOH
PM	37.878		18.00		26.00		23.939
g	6.060		5.76		4.16		7.660

Debido a que esta reacción se lleva a cabo con un rendimiento del 90%, la cantidad de acetileno producido será igual a 3.744 g.

4.- Producción de Benceno:

	3 C ₂ H ₂ (g)	$\xrightarrow{\text{Cat.}}$	C ₆ H ₆
PM	26.00		78.00
g	3.744		3.744

Como esta reacción se lleva a cabo con un rendimiento de

85%, el benceno producido será igual a 3.182 g. Tomando en cuenta que la densidad del benceno es igual a 0.88 g/ml, tendremos finalmente 3.616 ml de benceno puro.

Como se podrá observar, la cantidad de benceno puro que se obtiene en la Ciudad de México es menor, sin embargo, es su ficiente para una determinación precisa.

3.2) Principios de Operación.- El CO_2 gas, generado por combustión húmeda o seca de muestras que contienen carbón, pasa por una trampa que atrapa agua. El agua atrapada es congelada con una mezcla de alcohol isopropílico y hielo seco y sig ve para eliminar vapor de agua del CO_2 gas. Las trampas señaladas como $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ y $\text{C}_6\text{H}_6/\text{H}_2\text{O}$, son enfriadas con nitrógeno lí quido y son utilizadas para atrapar el gas seco como CO_2 sólido. Ambas trampas son usadas para este propósito y hacer así una recolección rápida y cuantitativa del gas. Una vez que la reacción de producción de CO_2 se ha completado, el nitrógeno líquido enfriador se retira de las trampas y el CO_2 sólido es entonces sublimado a los tanques de almacenamiento. La cantidad de CO_2 colectada es calculada por la presión que marcan los manómetros y por el volumen de los tanques de almacenamiento que es conocido. Esta información es posteriormente utilizada para calcular la cantidad de litio metálico necesario para la reducción del CO_2 a Li_2C_2 .

La reacción de carburo de litio es llevada a cabo colocando litio metálico en la cámara de reacción, evacuando ésta, y verificando que no existan fugas. La cámara de reacción es ca

lentada hasta una temperatura de 625°C con evacuación continua. La evacuación termina después de que la temperatura se ha estabilizado (aproximadamente 20 minutos). El CO₂ almacenado es entonces inyectado a la cámara de reacción a una velocidad controlada y con la aplicación de calor en forma continua. La formación exotérmica del carburo de litio se lleva a cabo en la cámara de reacción bajo presión reducida que ayuda en la transferencia cuantitativa del CO₂ de los tanques a la cámara. Una vez inyectado todo el CO₂ de los tanques a la cámara de reacción, la temperatura se aumenta a 750°C con evacuación continua durante 30 minutos para eliminar cualquier radón u otros gases formados durante la reacción de producción del carburo de litio. Este calentamiento posterior se ha encontrado necesario para asegurar altos rendimientos en los pasos posteriores.

La formación del acetileno gas por hidrólisis del carburo de litio se realiza a temperatura ambiente y agregando agua a la cámara con la extracción del acetileno aplicando vacío. El vapor de agua asociado con el acetileno es eliminado pasando el gas a través de una trampa enfriada con la mezcla de hielo seco y alcohol isopropílico. El acetileno es luego pasado a través de una columna de purificación que contiene pentóxido de fósforo y ascariita, la cual sirve para remover cualquier vapor de agua residual y cualquier producto de amoníaco que pueda estar asociado con el gas. El acetileno purificado es colectado cualitativamente en las trampas señaladas como CO₂/C₂H₂ y C₆H₆/H₂O enfriadas con nitrógeno líquido. La reacción de hidrólisis

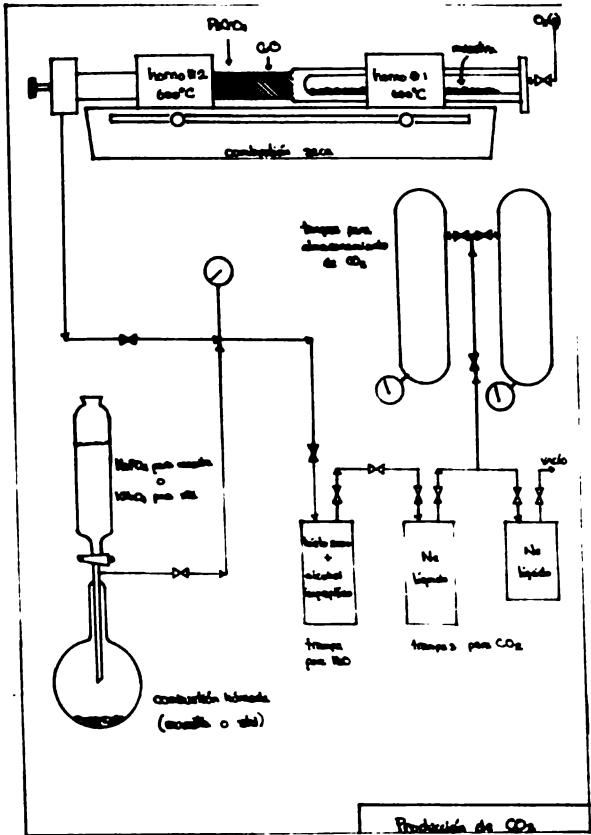
se ha completado cuando el vacío es constante lo cual se muestra en el manómetro de la cámara de reacción.

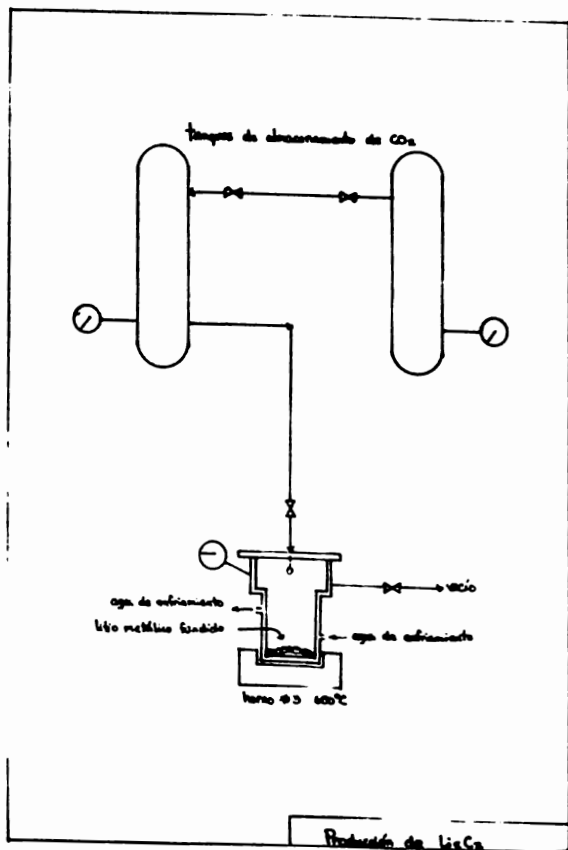
Una vez terminada la recolección del acetileno, el acetileno sólido es sublimado ya sea a los tanques de almacenamiento o bien directamente a la columna que contiene el catalizador de vanadio el cual ha sido previamente activado por calentamiento a 400 °C durante varias horas bajo vacío y posteriormente enfriado a temperatura ambiente.

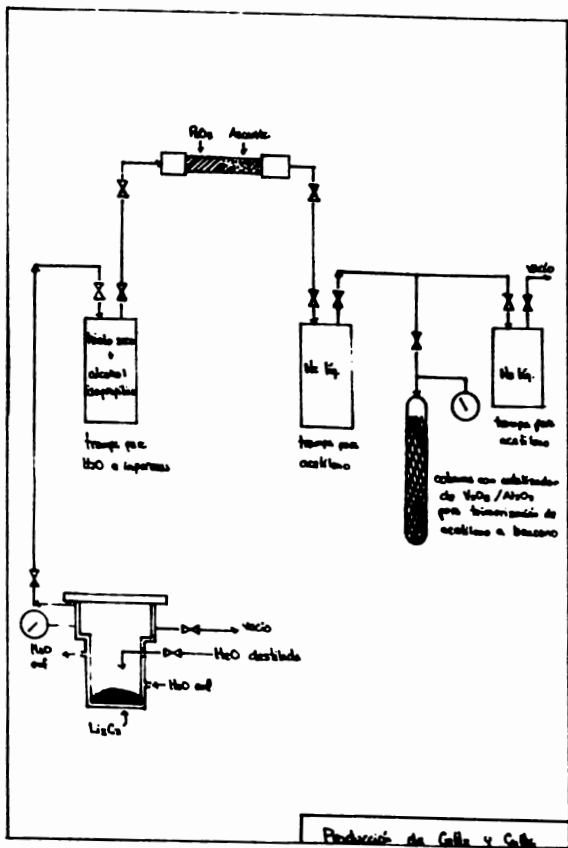
Una transferencia cuantitativa del acetileno al catalizador es acrecentada por el vacío inicial de la columna del catalizador y la disminución del volumen del gas asociado con la polimerización del acetileno gaseoso a benceno líquido. La conclusión de la síntesis de benceno es indicada por una presión negativa constante. El benceno es removido del catalizador calentando éste a 100°C durante aproximadamente dos horas y con evacuación continua a través de la mezcla enfriadora de hielo seco y alcohol isopropílico.

3.3) Diagramas de Flujo.- los diagramas que a continuación se muestran describen los principales pasos que se llevan a cabo para la producción de benceno a partir de una combustión seca o húmeda, éstos procesos son:

- 1.- Producción de Dióxido de Carbono
- 2.- Producción de Carburo de Litio
- 3.- Producción de Acetileno y Benceno



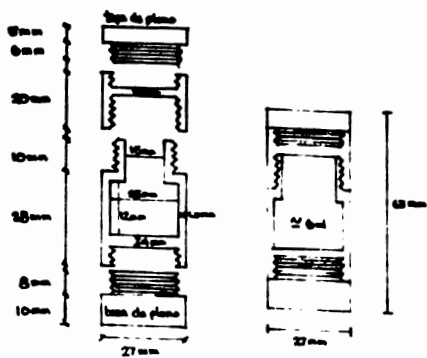




3.4) Preparación de la Muestra para Conteo.- después de que el benceno ha sido extraído del catalizador, éste es guardado en el congelador por aproximadamente tres días. Durante este tiempo, el benceno es descongelado y vuelto a congelar repetidas veces con el fin de expulsar gases disueltos tales como acetileno que no fue convertido o bien residuos del catalizador obtenidos durante el período de regeneración.

Una vez realizado lo anterior, el benceno es colocado en un recipiente de teflón especial para conteo. Este recipiente es pesado antes de agregar el benceno y vuelto a pesar una vez que se ha agregado, la cantidad de benceno se determina por diferencia de pesos. El carbón contenido en la muestra se calcula la que es el 92.26% del benceno pesado. La muestra se ajusta a un volumen constante de 5 ml agregando benceno de grado espectrométrico que ha sido extraído de cualquier contenido de C-14. Dos centelleadores, PPO y POPOP son disueltos en la muestra de benceno en concentraciones de 0.5 y 0.02% en peso. Una vez realizada esta operación, el recipiente es colocado en el aparato de centelleo líquido y la muestra es adaptada a la observación durante 30 minutos antes de iniciar el conteo. Los conteos se realizan cada 100 minutos y para obtener resultados confiables son necesarios 25 conteos.

3.5) Métodos de Conteo.- En esta sección se presentan las diferentes técnicas de conteo que han sido y son utilizadas para el conteo de muestras.



Recipiente de Teflon para Contalao Liquido

1.- Carbón Sólido: El método de carbón sólido, tiene en nuestros días únicamente significado histórico. Esta técnica fue desarrollada por Libby y sus colaboradores y varios laboratorios la utilizaron a principios de los 50's.

El conteo de carbón sólido u de otros tipos de compuestos de carbón sólido tiene una gran desventaja: autoabsorción. Las desintegraciones beta del C-14 no tienen mucha energía, en consecuencia con una capa demasiado gruesa (8 gramos de carbón extendidos uniformemente en el interior de un cilindro de 7.6 cm de diámetro y 20.3 cm de longitud), solamente 5% de las desintegraciones fueron detectadas.

Otra desventaja del carbón sólido, es que éste es un excelente absorbente, especialmente cuando ha sido recientemente obtenido de la reducción del CO₂ con Mg, por ejemplo. A mediados de los 50's cuando existían demasiados problemas de contaminación debido a la bomba atómica, las muestras frecuentemente se contaminaban mientras eran expuestas al aire durante alguno de los pasos necesarios en la manipulación. Esta contaminación puede ser extraída mediante un tratamiento con HCl concentrado, pero no existía la seguridad de que la muestra no volviera a contaminarse al tiempo de ser colocada dentro del cilindro.

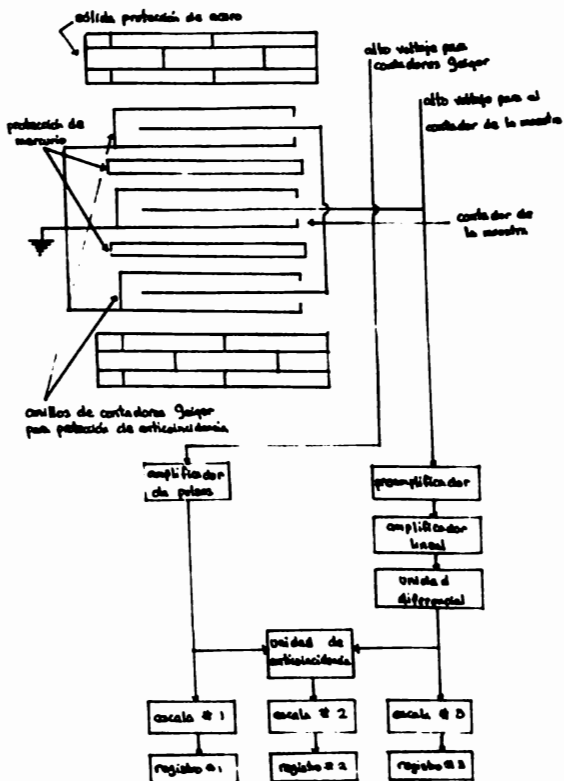
2.- Contadores Proporcionales de Gas: Debido a los diferentes problemas que presentaba el conteo por carbón sólido, varios laboratorios comenzaron a experimentar con nuevas técnicas entre las cuales estaba el conteo proporcional de gases. A finales de 1956, la mayoría de los laboratorios decidieron

utilizar la técnica de conteo proporcional del CO_2 , CH_4 o C_2H_2 , mientras que muy pocos se animaron a utilizar el método de centelleo líquido.

La mayoría de los laboratorios utilizaban entonces muestras de CO_2 puro. Se hacía énfasis en la pureza del CO_2 debido a que éste es un buen gas para conteo sólo si está libre de impurezas electronegativas tales como los halógenos, óxidos de nitrógeno y de azufre y vapor de agua. Las técnicas de purificación y conteo fueron realizadas en Holanda y Nueva Zelanda en forma independiente y casi simultánea. Posteriormente en los Estados Unidos se desarrolló una nueva técnica. Para todos los métodos, las muestras son primeramente convertidas a CO_2 mediante combustión en el caso de material orgánico y por acidificación para material inorgánico. Una vez obtenido el CO_2 , éste pasa a través de varias etapas de purificación y es colectado en tanques de almacenamiento y de ahí pasa hacia el contador.

La siguiente figura muestra en una forma esquemática el arreglo existente en un contador proporcional que contiene CO_2 , la sólida protección de metal y la protección de anticoincidencia utilizada para reducir la proporción de conteo de la señal de fondo o background y el equipo eléctrico utilizado para el conteo.

Como se verá en la figura, el contador profesional que contiene el gas está rodeado de una protección de mercurio que consiste de una cubierta anular llena de Hg. Rodeando esta protección hay un anillo de 12 contadores Geiger, conec



tados en paralelo, que constituyen la protección de anticoincidencia. El ensamble completo está colocado dentro de una sólida protección de acero.

Pulsos del contador de la muestra van hacia un preamplificador colocado cerca de la protección de mercurio; en seguida, después de una amplificación realizada por el amplificador lineal, que dirige hacia una unidad diferencial de pulsos. Esta unidad selecciona los pulsos superiores a un nivel dado, limitando el tiempo de resolución del sistema de conteo de la muestra de manera que el sistema se limpia, para cualquier intervalo de tiempo dado, cualquier pulso posterior que pueda seguir el pulso que interesa. Sin embargo, es una protección contra los impulsos posteriores que se puedan originar cerca del contador como resultado de las impurezas en el gas, el principal propósito de la unidad es de eliminar los impulsos secundarios de los sobretiros del amplificador cuando pulsos largos causan que el amplificador se sobrecargue.

Los pulsos que abandonan la diferencial entran a la unidad de anticoincidencia y simultáneamente, son registrados por el registro número 3. Aquellos pulsos que no coinciden con los pulsos de los contadores Geiger, de la protección de anticoincidencia son pasados por la unidad de anticoincidencia y son registrados por el registro número 2. El registro número 1 sirve para monitorear los pulsos del background o señal fondo originados en la protección de anticoincidencia.

3.- Conteo por Centelleo Líquido: Este conteo tiene la gran ventaja de utilizar muestras en estado líquido las cuales

son mucho más fáciles de manipular y purificar que los materiales sólidos o gaseosos que son utilizados en los otros tipos de contadores. Además, es posible analizar una mayor cantidad de carbón como líquido compactado que como gases poco densos.

Una vez extraído el benceno, éste se coloca en el recipiente especial para conteo y se le añaden dos mililitros de benceno que contiene PPO y POPOP los cuales actúan como centellador y transportador de ondas respectivamente.

El contador utilizado es un espectrómetro de centelleo líquido Tri-Carb. Este aparato utiliza dos fotomultiplicadores iguales que están conectados a un analizador de coincidencia que rechaza la mayoría de los pulsos que tienen su origen en sonidos eléctricos, cerca de los fotomultiplicadores. El nivel de ruido es además reducido enfriando los tubos a una temperatura de 6°C que es una temperatura un poco superior a la temperatura de congelación del benceno. El espectrómetro está además equipado con 2 canales y unidades de escala que fueron colocadas para observar la misma porción del espectro y pueden ser usados de esta forma como contraseñas continuas en la operación propia del instrumento. Las ventanas permite que aproximadamente un 40% de las partículas beta del C-14 que sean contadas, puedan ser utilizadas y la señal de fondo será de 13 conteos por minuto pudiéndose disminuir el número de cuentas por minuto al utilizar recipientes de cuarzo para conteo de una mayor protección contra la radiación externa.

3.6) Principio Básico del Contador de Centelleo Líquido.-

Un contador de centelleo líquido es un aparato sensible que se usa en la física nuclear para estudiar la detección y medida de las radiaciones atómicas de gran energía. La detección de energía en forma de emanaciones nucleares, por soluciones orgánicas dependen de una partícula cargada (las emanaciones nucleares o el producto de las interacciones de la emanaciones nucleares) que produce un cierto número de moléculas excitadas en la solución orgánica. Estas moléculas excitadas podrán emitir fotones o transportarán en forma eficiente energía a un aceptor (soluto) que a cambio emitirá a los fotones. Cada molécula excitada emitirá únicamente un fotón y la energía de ese fotón se encontrará dentro de un cierto rango. El número de fotones emitidos dependerá del número de moléculas excitadas producidas por la partícula ionizante. Los fotones podrán ser medidos por recepción en la cara de los tubos fotomultiplicadores los cuales los convertirán en pulsos eléctricos (cada pulso representa una desintegración de la muestra radioactiva). Un pulso aparece en el ánodo de cada fototubo en aproximadamente el mismo tiempo para cada desintegración.

Las principales ventajas para los contadores de centelleo sobre los otros detectores de la energía nuclear son: 1) funcionan en el aire o en vacío; 2) entregan un impulso eléctrico que es proporcionado por la energía perdida por la partícula que atraviesa y 3) pueden contar a velocidades sorprendentemente elevadas.

3.7) Cálculos.- Para determinar una fecha de cualquier

materiales cuantificando la presencia de C-14 en una muestra dada es necesario obtener datos de conteo de tres materiales:

1.- Standard de Acido Oxálico: Es el patrón que se utiliza para el C-14, es fabricado por la NBS (National Bureau of Standards) y ha sido adoptado internacionalmente. Este ácido tiene la característica de que el 95% de su actividad se considera como las condiciones de actividad de una muestra de madera muerta en 1950, no alterada por el efecto Suess y la bomba atómica.

2.- Background o Señal de Fondo: Esta es una muestra en blanco, que no contiene más que la radioactividad propia de los solventes y materiales usados en la preparación de la muestra. Su lectura involucra la radioactividad proveniente de la mezcla y la que aporta el medio ambiente donde se encuentra localizado el aparato de centelleo líquido.

3.- Muestra: Esta contiene el benceno producido a partir del carbón original más la mezcla de líquido de centelleo. Sus cuentas deberán referirse a las anteriores a fin de poder determinar una fecha.

Del conteo de estos tres materiales se obtiene un listado de cada uno con el número de cuentas obtenidas en sesiones de 100 minutos. A estos datos debe realizárseles para cada caso el siguiente procedimiento estadístico:

Se obtiene una media de los datos a partir de la fórmula

$$\bar{X} = \frac{\sum x_i}{n}$$

se calcula la desviación standard a partir de

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

y se calculan los límites superior e inferior utilizando

$$\bar{x} \pm 2\sigma$$

Con los límites señalados, se eliminan los datos que no se encuentren dentro de tales límites y con los datos restantes se calcula el número de cuentas promedio por minuto:

$$R = \frac{N}{t} = \frac{\sum x_i - \text{inválidos}}{(n - \text{inv}) \times 100 \text{ min}} = \frac{\text{cuentas}}{\text{min}}$$

con los datos anteriores se calcula la desviación para cada una de las corridas

$$\sigma = \sqrt{\frac{N}{t}} = \sqrt{\frac{\sum x_i - \text{inv}}{(n - \text{inv}) \times 100 \text{ min}}}$$

Anteriormente, durante la síntesis se debió de determinar la masa de benceno obtenida a partir del ácido oxálico y de la muestra y con estos datos se calcularán sus actividades específicas. Para calcular la actividad específica del patrón o standard, se debe de utilizar un factor igual a 0.95 el cual corresponde al 95% de la actividad de este standard considerado como la actividad que tendría una madera sin contaminar muerta en 1950, además, para el cálculo se restan el número de cuentas promedio por minuto del patrón menos la señal de fondo o background y todo se refiere a la masa de benceno obtenida a partir del standard:

$$S_{\text{m}} = 0.95 (R_{\text{m}} - R_{\text{b}}) / m_{\text{m}}$$

[REDACTED]



[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]



[REDACTED]



[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]



[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

De la ecuación que representa el fenómeno de desintegración podemos despejar t y tendremos:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{N_0}{N_t}$$

Finalmente para calcular la edad de la muestra se tiene que:

$$t = 8033 \ln \left(\frac{N_0}{N_t} \right) = 0700$$

y su desviación se calculará por medio de:

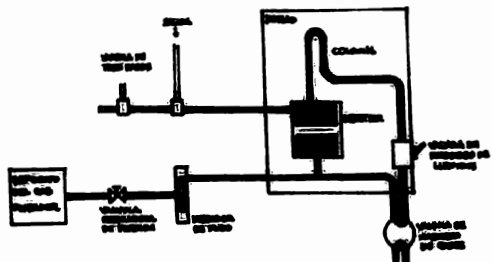
$$\delta t = 8033 \sqrt{\left(\frac{\delta N_0}{N_0} \right)^2 + \left(\frac{\delta N_t}{N_t} \right)^2}$$

4.- RESULTADOS

4.1) Cromatografía.- Para conocer la pureza del benceno obtenido de las síntesis de las muestras, éste es inyectado a un cromatógrafo de gases. El benceno es inyectado por el extremo de una columna estrecha llena con un material soporte inerte, chromosorb, en que se ha depositado una capa de un líquido no volátil, como aceite de silicona o dioctilftalato. Los componentes de la muestra sufren una partición entre la fase gaseosa, que ocupa el espacio poroso de la columna, y la fase líquida adsorbida, que forma la fase estacionaria. La fase móvil (benceno en este caso), es eluida de la columna mediante un gas cortador inerte, como helio u nitrógeno. A causa de las diferencias entre sus coeficientes de partición los distintos componentes de la muestra se distribuyen en bandas diferentes y, finalmente emergen de la columna, siendo detectadas mediante alguna modificación en alguna propiedad, como la conductibilidad térmica o la ionización de una llama. La detección se verifica normalmente por un procedimiento diferencial; un poco del gas portador puro se pasa por un detector indántico al primero; los dos elementos detectores constituyen los brazos de un circuito en puente, y su "diferencia" queda registrada gráficamente en función del tiempo.

En la siguiente figura se muestra un diagrama del aparato. El tiempo de retención en una columna y en unas condiciones dadas es característico de cada componente particular; el rasgo cuantitativo del análisis es el área comprendida bajo la curva

Diagrama Esquemático de la Cromatografía de Gases



La espectrometría infrarroja y/o de masa son con frecuencia las técnicas utilizadas para la identificación de los componentes.

El método es rápido y extraordinariamente selectivo y utiliza muestras muy pequeñas (del orden del microlitro). Para separaciones preparativas en mayor escala se utilizan columnas más grandes en paralelo, con dirección de la muestra y recolección de las fracciones automatizadas. En la práctica, este tipo de cromatografía se desplazado ampliamente a la destilación fraccionada como método de separación.

Los resultados de la cromatografía que se muestran a continuación, señalan que la pureza del benceno que se utilizará

para el conteo, es bastante aceptable y se encuentra en un rango del 92 - 99% de pureza. Los cromatogramas que a continuación se presentan corresponden a un patrón (benceno de grado espectrométrico) y al benceno obtenido de la síntesis de las muestras utilizadas.

4.2) Conteo.- El benceno obtenido es colocado en un recipiente de teflón especial para conteo. Este recipiente se pesa antes de agregar el benceno y es vuelto a pesar una vez que se ha agregado, la cantidad de benceno se determina entonces por diferencia de pesos. La muestra es ajustada a un volumen constante y 5 microlitros agregando benceno de grado espectrométrico. El recipiente es colocado en el aparato de conteo y la muestra es adaptada a la obscuridad durante 30 minutos antes de iniciar el conteo. Estos se realizan cada 100 minutos y para obtener resultados confiables es necesario tener un promedio de 25 conteos.

4.3) Resultados.- Con los resultados obtenidos del conteo se realizan los cálculos necesarios para conocer la edad de la muestra. Para la muestra 001 tenemos los siguientes datos:

1.- 2118	10.- 2080	19.- 2149
2.- 2133	11.- 2133	20.- 2235
3.- 2131	12.- 2059	21.- 2094
4.- 2065	13.- 2116	22.- 2031
5.- 2082	14.- 2092	23.- 2160
6.- 2144	15.- 2182	24.- 2086

7.- 2131	16.- 2086	25.- 2124
8.- 2202	17.- 2140	26.- 2145
9.- 2057	18.- 2144	27.- 2091

$$\bar{x} = 2118.889$$

$$\bar{u} = 46.113$$

límites : 2026 - 2211

anuladas : 20.- 2235

$$R_B = 3.544$$

$$\bar{u}_{R_B} = 0.025$$

$$R_B = 27.316$$

$$\bar{u}_{R_B} = 0.101$$

masa = 2.6762 gr

$$R_M = 21.144$$

$$\bar{u}_{R_M} = 0.090$$

masa = 2.67 gr

$$R_D = 3.401$$

$$\bar{u}_{R_D} = 0.035$$

Actividad específica del standard

$$S_S = 0.95 (27.316 - 3.544) / 2.6762 = 8.439$$

$$\begin{aligned} \bar{u}_{S_T} &= 0.95 (0.101)^2 + (0.025)^2 / 2.6762 \\ &= 0.037 \end{aligned}$$

Actividad específica de la muestra

$$S_M = (21.144 - 3.401) / 2.2067 = 8.040$$

$$\bar{u}_{S_M} = (0.090)^2 + (0.035)^2 / 2.2067 = 0.043$$

Edad

$$E = 8033 \ln (S_S / S_M) = 8033 \ln (1.050)$$

$$E = 386.6 \text{ años}$$

$$\sqrt{E} = 8033 \left(\frac{S_M}{S_M} \right)^2 + \left(\frac{S_B}{S_B} \right)^2 = 55.5$$

Por lo tanto la edad de esta muestra será igual a:

$$385 \pm 55 \text{ años}$$

1565 años D. C.

Para la muestra 002 se tiene:

1.- 930	10.- 884	19.- 946
2.- 939	11.- 910	20.- 941
3.- 961	12.- 953	21.- 928
4.- 897	13.- 923	22.- 918
5.- 942	14.0 844	23.- 910
6.- 949	15.- 933	24.- 908
7.- 931	16.- 908	25.- 906
8.- 872	17.- 908	26.- 911
9.- 884	18.- 898	27.- 891

$$\bar{x} = 915.741$$

$$\sqrt{E} = 27.022$$

límites : 861 -969

anuladas : 14.- 844

$$R_B = 2.690$$

$$\sqrt{R_B} = 0.022$$

$$R_S = 21.156$$

masa = 2.631 gr

$$\sqrt{R_C} = 0.064$$

$$R_M = 9.186$$

$$\text{masa} = 0.9427 \text{ gr}$$

$$\sqrt{R_M} = 0.059$$

$$R_B = 2.459$$

$$\sqrt{R_B} = 0.0213$$

Actividad específica del standard

$$S_S = 6.668$$

$$\sqrt{S_S} = 0.024$$

Actividad específica de la muestra

$$S_M = 7.136$$

$$\sqrt{S_M} = 0.067$$

Edad

$$E = 8033 \text{ Ln } (0.934) = -545.140 \text{ años}$$

$$\sqrt{E} = 80.715$$

La edad de la muestra será entonces igual a:

$$-545 \pm 80 \text{ años}$$

Esto significa que la muestra es moderna y que se encuentra altamente contaminada.

Para la muestra 003 tendremos los siguientes datos

1.- 879	11.- 847	21.- 811
2.- 882	12.- 828	22.- 831
3.- 833	13.- 894	23.- 876
4.- 815	14.- 801	24.- 852
5.- 842	15.- 826	25.- 909
6.- 871	16.- 880	26.- 911
7.- 842	17.- 905	27.- 833

8.- 833	18.- 860	28.- 822
9.- 819	19.- 865	
10.- 847	20.- 872	

$$\bar{x} = 853.071$$

$$s = 30.983$$

límites : 791 - 915

anuladas : ninguna

$$R_D = 2.690$$

$$\sqrt{R_D} = 0.022$$

$$R_S = 21.156$$

$$\sqrt{R_S} = 0.064$$

$$\text{masa} = 2.631 \text{ gr}$$

$$R_M = 8.530$$

$$\sqrt{R_M} = 0.055$$

$$\text{masa} = 2.4187 \text{ gr}$$

$$R_B = 2.565$$

$$\sqrt{R_B} = 0.031$$

Actividad específica del standard

$$S_S = 6.667$$

$$\sqrt{S_S} = 0.024$$

Actividad específica de la muestra

$$S_M = 2.466$$

$$\sqrt{S_M} = 0.024$$

Edad

$$E = 8033 \text{ Ln } (2.703) = 7989.47 \text{ años}$$

$$\sqrt{E} = 90.154$$

Por lo tanto para esta muestra tendremos una edad de:

$$7990 \pm 90 \text{ años}$$

6035 años A. C.

Los datos para la muestra 004 serán

1.- 455	11.- 416	21.- 393
2.- 425	12.- 421	22.- 400
3.- 392	13.- 401	23.- 444
4.- 455	14.- 426	24.- 376
5.- 412	15.- 397	25.- 409
6.- 442	16.- 410	26.- 397
7.- 433	17.- 441	27.- 413
8.- 440	18.- 404	28.- 415
9.- 428	19.- 428	
10.- 433	20.- 448	

$$\bar{X} = 419.785$$

$$\sqrt{S} = 20.692$$

límites : 378 - 461

anuladas : 24.- 376

$$R_B = 2.272$$

$$\sqrt{R_B} = 0.028$$

$$R_S = 19.002$$

$$\sqrt{R_S} = 0.078$$

masa = 2.6298 gr

$$R_H = 4.214$$

$$\sqrt{R_M} = 0.039$$

$$\text{masa} = 1.5123$$

$$R_B = 2.236$$

$$\sqrt{R_B} = 0.029$$

Actividad especifica del standard

$$S_G = 6.043$$

$$\sqrt{S_G} = 0.030$$

Actividad especifica de la muestra

$$S_M = 1.307$$

$$\sqrt{S_M} = 0.032$$

Edad

$$E = 8033 \ln(4.6215) = 12295.5 \text{ años}$$

$$\sqrt{E} = 204.945$$

La edad de la muestra 004 será igual a:

$$12300 \pm 205 \text{ años}$$

$$10350 \text{ años A. C.}$$

Para la muestra 005 se tiene los siguientes datos:

1.- 317	16.- 303	31.- 272
2.- 284	17.- 272	32.- 261
3.- 309	18.- 323	33.- 281
4.- 353	19.- 274	34.- 278
5.- 273	20.- 267	35.- 284
6.- 239	21.- 281	36.- 267
7.- 260	22.- 275	37.- 262
8.- 294	23.- 312	38.- 276
9.- 272	24.- 288	39.- 271

10.- 265	25.- 286	40.- 270
11.- 299	26.- 259	41.- 286
12.- 291	27.- 287	42.- 302
13.- 277	28.- 285	43.- 283
14.- 279	29.- 294	
15.- 261	30.- 314	

$$\bar{x} = 283.395$$

$$\bar{v} = 20.619$$

límites : 242 - 324

anuladas : 4.- 353

6.- 239

$$R_B = 2.690$$

$$\bar{v}_{R_B} = 0.022$$

$$R_S = 21.156$$

$$\bar{v}_{R_S} = 0.064$$

masa = 2.631 gr

$$R_M = 2.827$$

$$\bar{v}_{R_M} = 0.026$$

masa = 2.1609 gr

$$R_B = 2.759$$

$$\bar{v}_{R_B} = 0.031$$

Actividad específica del standard

$$S_S = 6.667$$

$$\bar{v}_{S_S} = 0.024$$

Actividad específica de la muestra

$$S_M = 0.0315$$

$$\sqrt{s_M} = 0.0191$$

Edad

$$E = 8033 \ln(211.40) = 43001.3 \text{ años}$$

$$\sqrt{s_E} = 4873.998$$

La edad de la muestra será de:

$$45000 \pm 4875 \text{ años}$$

Lo que nos indica que esta muestra tiene una edad de más de 40 000 años

CONCLUSIONES

La disponibilidad general de las facilidades adecuadas para el conteo y la facilidad con que el carbón en una muestra puede ser convertido en benceno por el método aquí descrito, hacen que el fechamiento mediante conteo por centelleo líquido sea un método bastante atractivo. El procedimiento descrito en este trabajo es actualmente utilizado en muchos laboratorios en forma rutinaria. Muestras de carbón de tipo orgánico e inorgánico de origen geológico, arqueológico y marino han sido convertidas a benceno y fechadas.

Modificaciones relativamente pequeñas en la técnica de conteo perfeccionarán significativamente la precisión de este método. Por ejemplo, centelleadores más eficientes están disponibles y el uso de tubos fotomultiplicadores cerrados de cuarzo en lugar de los de vidrio, aumentarán los rangos de eficiencia en el conteo.

B I B L I O G R A F I A

- Ayres, G.H., Quantitative Chemical Analysis. Harper & Row Publishers, Inc., 2nd. Edition, N. Y. 1968.
- Belluomini, G., Delfino, A., Manfra, L., Petrone, V., Benzene Synthesis for Radiocarbon Dating and Study of the Catalyst Used for Acetylen Trimerization. International Journal of Applied Radiation and Isotopes, Vol. 29, pp 453-459, Pergamon Press Ltd.
- Berger, R., Horney, A., Libby, W.F., Radiocarbon Dating of Bone and Shell from their Organic Components. Science Vol. 144, May 1964, pp 999-1001.
- Berger, R., Suess, H., Radiocarbon Dating. Proceedings of the Ninth International Conference Los Angeles and La Jolla, 1976. University of California Press, 1979.
- Birks, J.B., The Theory and Practice of Scintillation Counting. The McMillan Press, N.Y., 1964.
- Brannon, H.R., Tagart, M.S., Williams, M., Proportional Counting of Carbon Dioxide for Radiocarbon Dating. The Review of Scientific Instruments, Vol. 26, No. 3, 1955, pp 269-273.
- Deevey, E., Radiocarbon Dating. Reprinted from Scientific American, 1952.
- Fleming, S., Dating in Archeology. J.W. Dent & Sons Ltd. Great Britain 1976.
- Harbottle, G., Sayre, E.B., Stoenner, R.W., Carbon 14 Dating of Small Samples by Proportional Counting. Chemos

try Department, Brookhaven National Laboratory,
Opton, N.Y.

- Hayes, F.N., Solutes and Solvents for Liquid Scintillation Counting. Packard Technical Bulletin No. 1, 1963
- Haynes, C.V., Radiocarbon Samples: Chemical Removal of Plant Contaminants. Science 151, (1966) pp 1391, 1392.
- Haynes, V., Radiocarbon; Analysis of Inorganica Carbon of Pos- sil Bone and Enamel. Science 161, agosto 1968, pp 687, 688.
- Hawley, G.C., Diccionario de Química y de Productos Químicos. Ed. Omega 1975.
- Horrocks, D.L., Applications of Liquid Scincillation Counting. Academic Press, 1974.
- Kamen, M.D., History of C-14. Science Vol. 141, Sept. 1963.
- Kamen, M.D., Early Story of C-14. Science Vol. 140 May 1963, pp 584-590
- Libby, W.F., Radiocarbon Dating. The University of Chicago Press, 1955.
- Libby, W.F., Radiocarbon Dating. Science Vol. 133, March 1961, pp 621-629.
- Marve, N.J., Vander, The C-14 Dating of Iron. The University of Chicago Press, 1969.
- Michael, H.N., Ralph, E.K., Dating Technics for the Archaeolo gist. M.I.T. Press Design Department, 1971
- Michels, J.W., Dating Methods in Archaeology. Seminar Press Inc. 1973, N.Y.
- Noakes, J.E., Radiocarbon Dating by Liquid Scintillation. Bul-

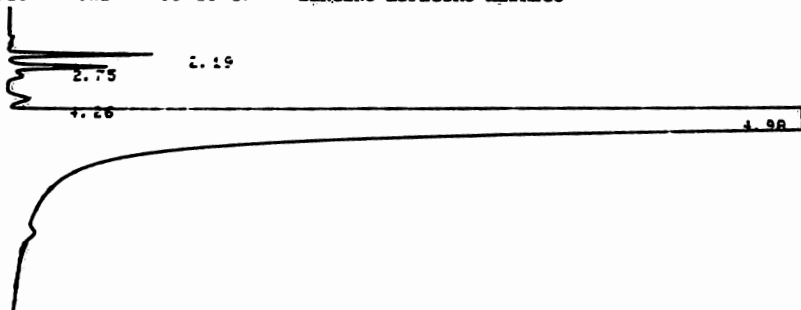
letin of Geochronology Laboratory, University of Georgia.

- Noakes, J.E., Considerations for Achieving Low Level Radioactivity Measurements with Liquid Scintillation Counters. Geochronology Laboratory, University of Georgia.
- Noakes, J.E., Isbell, A.F., Stipp, J.J., Hood, D. W., Benzene Synthesis by Low Temperature Catalysis for Radiocarbon Dating. Geochimica et Cosmochimica Acta 1963, Vol. 27, pp 797-804. Pergamon Press Ltd.
- Noakes, J.E., Kim, S. M., Thomas, G.A., Akers, L.K., A Chemical Study of An Ambient Temperature Catalytic Benzene Synthesis Used in Radiocarbon Dating. Atomic Energy Commission. Division of Technical Information. Feb. 26, 1965.
- Noakes, J.E., Kim, S. M., Akers, L.K., Recent Improvements in Benzene Chemistry for Radiocarbon Dating. Geochimica et Cosmochimica Acta 1967, Vol. 31, pp 1094-1096, Pergamon Press Ltd.
- Noakes, J.E., Neary, M.P. Spaulding, J.D., A New Liquid Scintillation Counter for Measurement of Trace Amount of H-3 and C-14. International Symposium Liquid Scintillation Counting. Sydney, Australia, 1973.
- Olson, I.U., Radiocarbon Variations and Absolute Chronology. Novel Symposium 12, 1970, John Wiley & Sons.
- Packard Instruction Manual. Automatic Tri-Carb Liquid Scintillation Spectrometer Systems.

- Polach, H.A., Recolección de Especímenes para Datación Radiocarbónica e Interpretación de los Resultados. Monografías No. 3, Universidad Nacional de Australia.
- Pringle, R.W., Turchinets, W., Funt, B.L., Liquid Scintillation Technics for Radiocarbon Dating. The Review of Scientific Instruments, Vol. 26, No. 9, Sept. 1955, pp 859-865.
- Switsur, V.R., Radioactive Dating and Low Level Counting. Science 157, August 1967, pp 126-728.
- Tamers, M.A., C-14 Dating with the Liquid Scintillation Counter: Total Synthesis of the Bensen Solvent. Science Vol. 132, Spt. 1960, pp 668, 669
- Tamers, M.A., A Benzene Laboratory for Radiocarbon and Tritium Dating. Consultant for Science and Technology, Miami Laboratories, Florida.
- Watkins, T., Radiocarbon: Calibration and Prehistory. Edinburch University Press, 1975.
- White, H.E., Física Moderna, Ed. Montaner y Simón, España, 1965.
- Seuner, F.E., Dating the Past by Radioactive Carbon. Nature, vol. 166, pp 756, 1950.

READY
00:0.5

INJECT TIME 00:10:17 BENCENO ESPECTRO-METRICO



Spectra-Physics

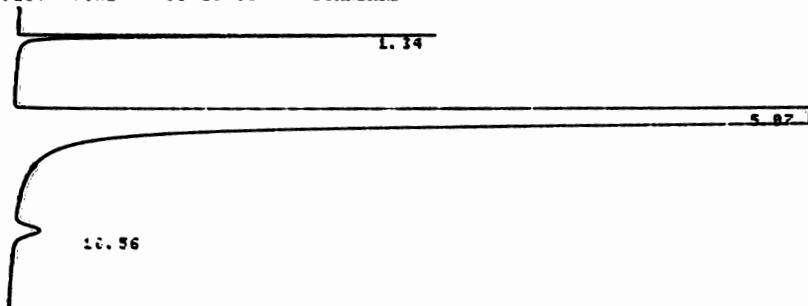
155

00:10:17

FILE 1 METHOD 0. RUN 1 INDER 1

PEAK#	AREAX	RT	AREA BC
1	0.051	2.19	2547 01
2	0.04	2.75	2004 01
3	0.016	4.26	811 02
4	99.893	4.98	4983786 03
TOTAL	100.		4989148

INJECT TIME 00:26:08 STANDARD



READY
11-2.3

INJECT TIME 00:18:17

2.70 2.19

4.89

4.89

185

00:18:17

FILE 1 METHOD 0. RUN 1 INDEX 1

PERIOD	AREAS	BT	AREA DC
1	0.001	2.19	2947 01
2	0.00	2.70	1000 01
3	0.016	4.50	011 01
4	00.002	4.50	4902700 01
TOTAL	100.		400040

INJECT TIME 00:26:00

1.24

14.50

00:26:00

FILE 1 METHOD 0. RUN 2 INDEX 2

PERIOD	AREAS	BT	AREA DC
1	0.100	1.24	5000 01
2	00.700	2.07	2010000 01
3	0.070	10.56	1000 01
TOTAL	100.		2017423

INJECT TIME 00:42:10

10.50

00:42:10

FILE 1 METHOD 0. RUN 3 INDEX 3

PERIOD	AREAS	BT	AREA DC
1	1.410	1.22	62000 01
2	00.470	5.02	4270100 01
3	0.102	10.50	4396 01
TOTAL	100.		4400040

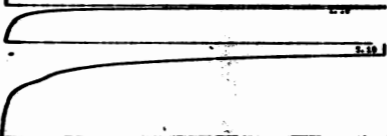
INJECT TIME 00:57:11

1.24

00:42:10

FILE 1	METHOD	G.	RUN	INDEX	1
PEAK	AREA	BT	AREA	DC	
1	1.458	1.22	62000	01	
2	98.478	5.02	4278189	01	
3	8.182	18.58	4996	01	
TOTAL	100.		4448840		

INJECT TIME 00:57:11 MINIMUM 000



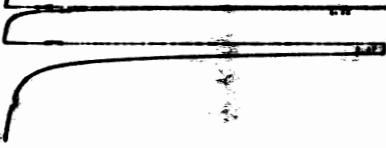
00:57:11

FILE 1	METHOD	G.	RUN	INDEX	6
PEAK	AREA	BT	AREA	DC	

157

1	7.942	1.1	20000	01
2	92.058	8.1	2680640	01
TOTAL	100.		200000	

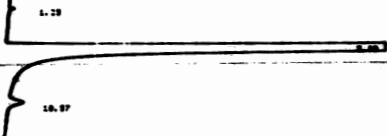
INJECT TIME 01:11:00 MINIMUM 000



01:11:00

FILE 1	METHOD	G.	RUN	INDEX	9
PEAK	AREA	BT	AREA	DC	
1	4.40	1.22	12200	01	
2	95.60	8.97	2000017	01	
TOTAL	100.		200000		

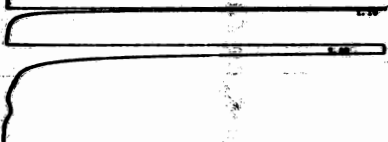
INJECT TIME 01:20:00 MINIMUM 000



01:20:00

FILE	METHOD	S.	CUN	INDEX	S
0000	0000	07	0000	00	
1	0.000	1.20	100	00	
2	90.911	3.00	2004220	00	
7	0.000	10.07	2300	00	
TOTAL	100		2006720		

INJECT TIME 05:45:10 000000 000



01:40:10

FILE	METHOD	S.	CUN	INDEX	S
0000	0000	07	0000	00	
1	0.100	1.7	100390	00	
2	94.822	3.00	2206730	00	
TOTAL	100		2206620		

INJECT TIME 06:00:00