

2ej.
46



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**MEDICION DE LA RAZON ISOTOPICA
OXIGENO 18- OXIGENO 16 EN AGUA,
POR ESPECTOMETRIA DE MASAS.**

T E S I S

Que para obtener el Título de

F I S I C O S

p r e s e n t a n

JUDITH MAGDALENA VERA LOPEZ

Y

JORGE PEREZ LOPEZ



México, D. F.

1986



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 está 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.

C O N T E N I D O

INTRODUCCION

CAPITULO I

PRINCIPIOS FISICOS DE LA ESPECTROMETRIA DE MASAS.

CAPITULO II

DESCRIPCION DEL ESPECTROMETRO DE MASAS TIPO NIER DE COLECTOR DOBLE.

- Sección 2.1.- Sistema de vacío.
- Sección 2.2.- Sistema de introducción.
- Sección 2.3.- Fuente de iones.
- Sección 2.4.- Analizador.
- Sección 2.5.- Sistema de detección.

CAPITULO III

DETERMINACION DE LA RAZON $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ EN AGUA.

- Sección 3.1.- Descripción del proceso de preparación de la muestra.
 - 3.1.a.- Introducción del CO_2 .
 - 3.1.b.- Equilibrio isotópico.
 - 3.1.c.- Extracción del CO_2 del reaccionador.
- Sección 3.2.- Descripción de la muestra.
- Sección 3.3.- Presión de trabajo.
- Sección 3.4.- Alineación.
- Sección 3.5.- Sensibilidad.
- Sección 3.6.- Medición de la diferencia -- entre razones isotópicas de referencia y -- muestra.

3.6a.- Corrección por fugas en el cambio de válvulas.

3.6b.- Corrección por efecto de memoria y ruido eléctrico.

3.6c.- Corrección por contribución de cola.

- Sección 3.7.- Factores de corrección por interferencia de otras especies isotópicas en el análisis del oxígeno 18.

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

CAPITULO V

CONCLUSIONES.

APENDICE 1.- ABUNDANCIA DE LAS ESPECIES ISOTOPICAS DEL CO_2 .

APENDICE 2.- CORRECCION A LA δ POR CONTRIBUCION DE MASAS.

APENDICE 3.- FORMULAS PARA LA DETERMINACION DE LA δ EN LA δ .

BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS.

INTRODUCCION

El instrumento precursor de los espectrómetros de masas fue el aparato diseñado por J. J. Thomson en 1910⁽⁹⁾ para el estudio de iones positivos; teniendo como antecedente los estudios realizados por Goldstein y Wien.⁽⁹⁾

Posteriormente en 1918 Aston y Dempster independientemente completaron sus primeros espectrómetros de masas; usando como detectores placas fotográficas.⁽⁹⁾

En 1940 Nier introduce un nuevo tipo de espectrómetro de masas con campo magnético que deflectaba los iones 60° y contaba con un colector doble. Hasta este momento el espectrómetro de masas era usado solamente para análisis de gases y determinación de isótopos estables de elementos químicos.

Más tarde, sus aplicaciones fueron más y el método ganó importancia debido a la alta demanda de la industria, lo cual trajo como consecuencia un avance tecnológico a través de los años.

Actualmente los espectrómetros de masas son usados con una variedad de propósitos en muchas ramas de la ciencia, y son tan sofisticados, que son capaces de procesar automáticamente un gran número de muestras en unas cuantas horas.

El tipo de espectrómetro de masas varía de acuerdo a la naturaleza del estudio que se efectúa, pero los procesos básicos como son: Preparación de la muestra, introducción, ionización, separación de iones — de acuerdo a su razón carga-masa—, colección y registro; — son comunes en todas las aplicaciones.

La técnica de la espectrometría de masas es usada

en una amplia variedad de proyectos en muchas ramas de la ciencia que involucran el estudio de átomos y moléculas, tales como:

- 1.- El estudio del comportamiento de las moléculas bajo impacto electrónico y el comportamiento de los iones producidos.
- 2.- Determinación de estructuras moleculares.
- 3.- Determinación cualitativa y cuantitativa de los componentes de una mezcla.

Dentro de este último punto podemos mencionar las aplicaciones más sobresalientes que tiene la espectrometría de masas en análisis del contenido de isótopos estables ligeros en recursos naturales, tales como el petróleo y el agua.

En el caso del petróleo es importante clasificar el petróleo crudo y los gases naturales en familias geoquímicas con características distintas. Para esto, se utiliza el análisis isotópico de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, el cual nos puede dar información sobre las fuentes de origen, tiempo de generación, migración y acumulación.

En tanto que en el caso del agua; los isótopos ambientales del hidrógeno y el oxígeno, nos pueden dar información de diferentes aspectos hidrológicos importantes como son:

- Identificación de zonas de recarga de un manto acuífero.
- Interacción entre aguas superficiales y agua subterránea.
- Comunicación entre acuíferos.
- Origen de la salinidad del agua subterránea y lacustre.

- Dirección de flujos regionales de agua subterránea.
- Origen de las aguas de yacimientos geotérmicos.
- Fluctuaciones de temperatura de los océanos en el pasado geológico (Paleotermometría). Este último por análisis de la composición isotópica de oxígeno, carbonato de calcio, sílice y fosfatos.

Los objetivos que perseguimos con este trabajo -- son los siguientes:

- Conocer la teoría general de la espectrometría de masas.
- Aplicar este conocimiento sobre espectrometría a la determinación del contenido isotópico de dos muestras de agua. Usando para esto el espectrómetro de masas Nuclide 3-60 RMC.

La estructura del trabajo que se presenta es la siguiente:

CAPITULO I

EN este capítulo se deduce la ecuación de la trayectoria que sigue una partícula cargada cuando interactúa con un campo magnético. Dejando ver los parámetros involucrados en una deflexión.

CAPITULO II

Aquí se hace una descripción del espectrómetro de masas tipo Nier con el que se trabajo. Este era un

Nuclide 3-60 RMS, cuyo sistema de vacío contaba tan --- solo con una bomba mecánica rotatoria y tres bombas --- iónicas. Además su sistema de colección era doble.

CAPITULO III

En éste se describe cómo se prepara la muestra -- que se analizaran. También se hace una descripción de -- los procedimientos fundamentales para empezar a obtener información de este aparato, cómo trabajar ésta --- información, y las correcciones que hay que hacer a la §.

CAPITULO IV

Se muestran los resultados obtenidos y se discuten.

CAPITULO V

Se dan las conclusiones sobre los resultados obtenidos.

C A P I T U L O I

PRINCIPIOS FISICOS DE LA ESPECTROMETRIA DE MASAS.

La teoría del movimiento de las partículas cargadas eléctricamente en campos eléctricos y magnéticos es el fundamento de la espectrometría de masas.

Básicamente la técnica de la espectrometría de masas consiste en transformar las muestras que se analizarán en partículas cargadas eléctricamente (iones), acelerarlas por medio de un campo eléctrico intenso, y deflectarlas por medio de un campo magnético. La deflexión como veremos más adelante en este capítulo, dependerá de varios factores, y entre ellos está la masa de la partícula. Si hacemos que la deflexión dependa únicamente de la masa (lo cual es posible técnicamente), entonces podríamos separar y clasificar todas las partículas que integran el haz iónico, por sus masas. Obteniendo así un espectro de masas de la muestra analizada.

El análisis del movimiento de estas partículas en tales campos es complicado, debido a la cantidad enorme de cargas interactuando entre sí. Sin embargo, es posible hacer que la energía cinética de las partículas predomine sobre cualquier otro tipo de interacción. En tal situación decimos que tenemos un haz de partículas monoenergético; esto simplifica el análisis sobre el movimiento de muchas partículas, refiriendonos ahora, a una sola partícula con energía

$$\frac{1}{2}mv^2 = qV \quad \dots(1)$$

donde m es la masa de la partícula, v es su velocidad,

V es el potencial de aceleración (o diferencia de potencial) y $q = eN$ es la carga eléctrica total de la partícula, siendo e la carga eléctrica elemental y N un número entero.

Como el movimiento de las partículas en el campo magnético es el más relevante a la técnica, nos centraremos únicamente en el análisis del movimiento de una partícula en este campo. Es suficiente considerar que una partícula que ha interactuado con un campo eléctrico, adquiere una energía y una dirección de movimiento definidas (ver figura 1).

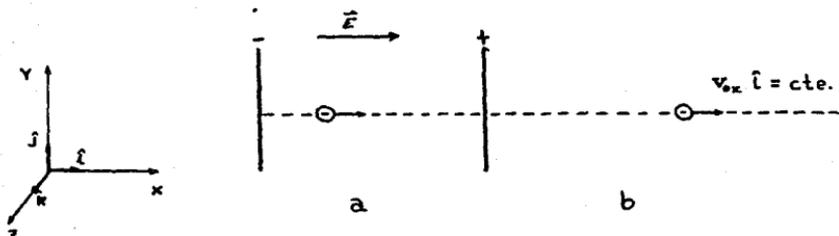


Figura 1. a).- Carga eléctrica interactuando con el campo eléctrico.

b).- Carga eléctrica fuera de la acción del campo.

En este caso la ecuación (1) queda como

$$\frac{1}{2} m v_{bx}^2 = qV \quad \dots(2)$$

donde

$$v_{bx} = \text{cte.} \quad \dots(3a)$$

$$v_{by} = 0 \quad \dots(3b)$$

$$v_{bz} = 0 \quad \dots(3c)$$

Si ahora, la partícula se encuentra con un campo magnético homogéneo y constante en el tiempo, orientado en la dirección del eje z (ver figura 2). La ecuación de movimiento de la partícula tiene la forma

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \frac{q}{c} \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{H} \quad \dots(4)$$

donde m es la masa de la partícula, $\ddot{\mathbf{r}}$ y $\dot{\mathbf{r}}$ son la aceleración y la velocidad de la partícula al interaccionar con el campo respectivamente, c es la velocidad de la luz, \mathbf{H} es el campo magnético y q es la carga total de la partícula.

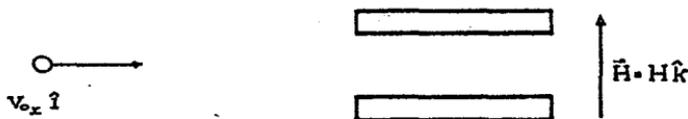


Figura 2. Partícula cargada que se dirige a un campo magnético.

Dada la orientación del campo magnético, las componentes de éste son

$$H_x = 0 \quad \dots(5a)$$

$$H_y = 0 \quad \dots(5b)$$

$$H_z = H = \text{cte.} \quad \dots(5c)$$

En estas condiciones el producto vectorial de la ecuación (4) queda definido como

$$\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{H} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \dot{x} & \dot{y} & \dot{z} \\ 0 & 0 & H \end{vmatrix} = (\dot{y}H - 0)\mathbf{i} - (\dot{x}H - 0)\mathbf{j} + 0\mathbf{k}$$

Y entonces las componentes de la ecuación de movimiento quedan como

$$\ddot{x}(t) = \frac{qH}{mc} \dot{y}(t) \quad \dots(6a)$$

$$\ddot{y}(t) = -\frac{qH}{mc} \dot{x}(t) \quad \dots(6b)$$

$$\ddot{z}(t) = 0. \quad \dots(6c)$$

La ecuación (6c) nos dice que el campo magnético dirigido a lo largo del eje z, no influye en el movimiento de la partícula en esa dirección. Esto se muestra si integramos (6c) y consideramos la ecuación (3c), o sea.

$$\dot{z}(t) = \text{cte.}$$

y como

$$v_{oz} = \dot{z}(t)$$

entonces

$$\dot{z}(t) = 0$$

integrando esta ecuación se tiene que

$$z(t) = \text{cte.} \quad \dots(7)$$

Esto significa que la partícula sólo se moverá en el plano xy.

Ahora, veamos que tipo de movimiento describe la partícula en este plano. Si derivamos con respecto al tiempo las ecuaciones (6a) y (6b) obtendremos lo siguiente:

entonces

$$\frac{d\ddot{x}}{dt} = \frac{d^2 \dot{x}}{dt^2} = \frac{d^3 x}{dt^3} = \ddot{\dot{x}}$$

y

$$\frac{d^2 \dot{x}}{dt^2} = \frac{qH}{mc} \ddot{y} \quad \dots(8a)$$

$$\frac{d^2 \dot{y}}{dt^2} = -\frac{qH}{mc} \ddot{x} \quad \dots(8b)$$

Luego si sustituimos (6b) en (8a) tenemos

$$\frac{d^2 \dot{x}}{dt^2} = \frac{qH}{mc} \left(-\frac{qH}{mc} \dot{x} \right)$$

$$\frac{d^2 \dot{x}}{dt^2} = -\left(\frac{qH}{mc} \right)^2 \dot{x} \quad \dots(9a)$$

y al sustituir (6a) en (8b) tenemos

$$\frac{d^2 \dot{y}}{dt^2} = -\frac{qH}{mc} \left(\frac{qH}{mc} \dot{y} \right)$$

$$\frac{d^2 \dot{y}}{dt^2} = -\left(\frac{qH}{mc} \right)^2 \dot{y} \quad \dots(9b)$$

Estas dos últimas ecuaciones (9a y 9b) caracterizan al movimiento armónico simple, donde identificamos al factor de \dot{x} y \dot{y} con ω , esto es

$$\omega = \frac{qH}{mc} \quad \dots(10)$$

Siendo soluciones para estas ecuaciones

$$\dot{x}(t) = A e^{i\omega t} + B e^{-i\omega t} \quad \dots(11a)$$

$$\dot{y}(t) = C e^{i\omega t} + D e^{-i\omega t} \quad \dots(11b)$$

donde A, B, C y D se determinan a partir de las condiciones iniciales, que para el caso de la componente x son

$$\dot{x}(0) = v_{0x} \quad \dots(12a)$$

$$\ddot{x}(0) = 0 \quad \dots(12b)$$

Con la primera condición (12a) la ecuación (11a) queda como

$$\dot{x}(0) = A + B = v_{0x} \quad \dots(13a)$$

Al derivar la ecuación (11a) y valorar para $t=0$

$$\ddot{x}(0) = A\omega - B\omega$$

considerando (12b)

$$A = B \quad \dots(13b)$$

de (13a) y de (13b) concluimos que

$$\boxed{A = \frac{v_{0x}}{2}} \quad \dots(14)$$

Considerando la ley de Euler

$$e^{\pm i\omega t} = \cos \omega t \pm i \sin \omega t \quad \dots(15)$$

la ecuación (11a) queda al tener en cuenta (14) y (13b) como

$$\boxed{\dot{x}(t) = v_{0x} \cos \omega t} \quad \dots(16)$$

Para la componente en y las condiciones iniciales

en la velocidad están dadas por la igualdad (3b)

$$y(t) = v = 0 \quad \dots(17a)$$

y en la aceleración. O sea, para la segunda condición inicial, nos remitimos a la ecuación (6b) y valoramos en $t=0$

$$\ddot{y}(0) = - \frac{qH}{mc} \dot{x}(0)$$

pero de (12a) resulta que

$$\ddot{y}(0) = - \frac{qH}{mc} v_{ox} \quad \dots(17b)$$

Con la primera condición (17a) la ecuación (11b) queda como

$$\dot{y}(0) = C + D = 0$$

o

$$C = - D \quad \dots(18a)$$

Al derivar la ecuación (11b) y valorar en $t=0$ se tiene

$$\ddot{y}(0) = C i \omega - D i \omega$$

luego considerando (17b)

$$i \omega (C - D) = - \frac{qH}{mc} v_{ox} \quad \dots(18b)$$

Si sustituimos (10) y (18a), en (18b) tenemos

$$- 2 i \omega D = - \omega v_{ox}$$

finalmente

$$D = \frac{v_{ox}}{2i} \quad \dots(18c)$$

Considerando (15) y sustituyendo (18a) y (18c) en (11b) tenemos que

$$\dot{y}(t) = - v_{ox} \text{sen } \omega t \quad \dots(19)$$

La velocidad de la partícula cargada en cualquier tiempo dentro del campo magnético es

$$\vec{r}(t) = \dot{x}(t)\hat{i} + \dot{y}(t)\hat{j}$$

y su magnitud está dada por

$$r^2 = \dot{x}^2 + \dot{y}^2$$

luego de la ecuación (16) y (19) tenemos que

$$r^2(t) = v_{ox}^2 \cos^2 \omega t + v_{ox}^2 \text{sen}^2 \omega t$$

como

$$\text{sen}^2 \omega t + \cos^2 \omega t = 1 \quad \dots(20a)$$

entonces para toda t

$$r^2(t) = v_{ox}^2 \quad \dots(20b)$$

Esto nos dice que la magnitud de la velocidad de la partícula no cambia, al interaccionar con el campo magnético. Esto es, que entra y sale del campo con la misma velocidad.

Para darnos idea de la trayectoria que sigue la partícula en este campo, integremos las ecuaciones (16) y (19).

$$\int dx = v_{ox} \int \cos \omega t dt$$

$$x(t) = \frac{v_{ox}}{\omega} \text{sen} \omega t + C \quad \dots(21a)$$

Si el sistema de ejes coordenados se coloca fuera del campo magnético y el eje x de coordenadas se coloca sobre la trayectoria de la partícula cargada, que se dirige al campo, entonces se tiene que para $t=0$, $x=x_0$ y $y=0$ (ver figura 3).

De esta forma encontramos que la constante C de (21a) es

$$x(0) = x_0 = C$$

así (21a) queda como

$$x - x_0 = \frac{v_{ox}}{\omega} \text{sen} \omega t \quad \dots(21b)$$

Luego integrando la ecuación (19)

$$\int dy = -v_{oy} \int \text{sen} \omega t dt$$

$$y(t) = \frac{v_{oy}}{\omega} \cos \omega t + C, \quad \dots(21c)$$

Como para $t=0$, $y=0$; nos queda que

$$y(0) = 0 = \frac{V_{ox}}{\omega} + C,$$

entonces

$$C_1 = - \frac{V_{ox}}{\omega}$$

Quedando la ecuación (21c) como

$$y + \frac{V_{ox}}{\omega} = \frac{V_{ox}}{\omega} \cos \omega t. \quad \dots(21d)$$

Ahora, para eliminar la dependencia temporal, sumemos los cuadrados de las ecuaciones (21b) y (21d)

$$(x - x_0)^2 + (y + \frac{V_{ox}}{\omega})^2 = \frac{V_{ox}^2}{\omega^2} \text{sen}^2 \omega t + \frac{V_{ox}^2}{\omega^2} \text{cos}^2 \omega t$$

por la ecuación (20a), finalmente tenemos que

$$(x - x_0)^2 + (y + \frac{V_{ox}}{\omega})^2 = \frac{V_{ox}^2}{\omega^2} \quad \dots(22a)$$

expresión que representa la ecuación de una circunferencia, con radio r y centro C , donde

$$r^2 = \frac{V_{ox}^2}{\omega^2}$$

y como

$$\omega = \frac{qH}{mc}$$

entonces

$$r = \left(\frac{cV_{ox}}{H} \right) \frac{m}{q} \quad \dots(22b)$$

y

$$C = (x_0, -\frac{V_{0x}}{\omega}) \quad \dots (22c)$$

Como se puede observar de la ecuación (22a), la trayectoria que sigue una partícula cargada en un campo magnético, es una circunferencia; cuyo centro, dada la elección del sistema coordenado, está ubicado del lado positivo de las x y del lado negativo de las y , como puede observarse en la figura 3.

En realidad la partícula cargada no se queda en la región del campo magnético dando vueltas, pues ésta llega al campo con una gran energía cinética. Además, la intensidad del campo y la región de interacción de la partícula con el campo, no fueron pensadas para conseguir este efecto de "atrape circular". Por tal motivo, la partícula tan sólo experimenta una desviación de su trayectoria original (ver figura 3).

Esta desviación va a depender, como podemos observar de la igualdad (22b): de la velocidad v_{0x} -que a su vez depende del potencial de aceleración V - con la que llegue la partícula al campo; de la intensidad del campo magnético; de la carga total q ; y de la masa m de la partícula.

Si la velocidad v_{0x} y la intensidad del campo H se mantienen constantes en el tiempo, y la carga q es la misma para todas las partículas del haz; la deflexión tan sólo depende de la masa de la partícula. Como ya se dijo al principio, este hecho permite seleccionar por su masa a las partículas que componen el haz de iones de la muestra que se analiza (ver figura 4).

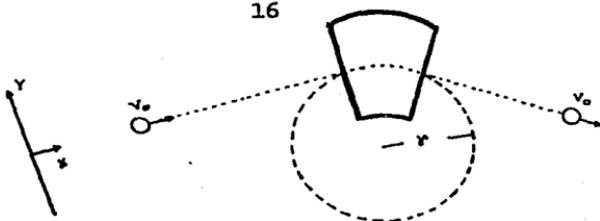


Figura 3. Deflexión de una partícula cargada, cuando pasa por un campo magnético.

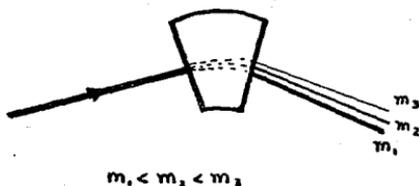


Figura 4. Mientras más ligera sea una partícula, mayor será su desviación al pasar por el campo magnético.

Por último podemos expresar el radio r en términos del potencial de aceleración. De la ecuación (2) tenemos que

$$v_{0z}^2 = 2V \left(\frac{q}{m} \right)$$

luego

$$v_{ox} = \sqrt{2V \frac{q}{m}}$$

de la ecuación (22)

$$r = \left(\frac{c}{H} \sqrt{2V \frac{q}{m}} \right) \frac{m}{q}$$

o también

$$r^2 = \left(2V \frac{m}{q} \right) \left(\frac{c}{H} \right)^2$$

de donde

$$\frac{m}{q} = \frac{r^2 H^2}{2Vc^2} .$$

Esta ecuación nos deja ver que el valor de la --- razón carga-masa depende de la intensidad de los campos eléctrico y magnético y de la deflexión de la partícula.

C A P I T U L O I I

DESCRIPCION DEL ESPECTROMETRO DE MASA TIPO NIER DE DOBLE COLECTOR.

Como ya se ha dejado ver en el capítulo I, un espectrómetro de masas es un instrumento que tiene la propiedad de separar un haz de partículas cargadas, clasificandolas de acuerdo a su relación masa carga. En nuestro caso la carga de las partículas será la misma, por lo que se puede decir que la clasificación se hará de acuerdo a su masa.

Esta es justamente, la propiedad que nos servirá para los análisis isotópicos, pues como sabemos, un isótopo tiene el mismo número de protones pero, diferente número de neutrones. Esta es la causa de la diferencia en masas de los átomos en un elemento o de las moléculas en un compuesto. En nuestro caso concreto, en el que utilizamos para el análisis bióxido de carbono (CO_2), se tiene un total de 12 moléculas isotópicas (vease Apéndice 1).

El primero de estos instrumentos para medir relaciones isotópicas fue el diseñado por A. G. Nier en 1940, el cual logró un nivel de precisión y confiabilidad que dió la norma para la espectrometría de masas. Actualmente se han desarrollado espectrómetros de mayor precisión y resolución como el Nuclide*.

El espectrómetro con el que se realizó este trabajo

*Hoy en día existen aparatos más sofisticados y con mayor precisión y resolución que procesan una gran cantidad de muestras en poco tiempo.

es un Nuclide modelo 3-60 RMS, y fue construido principalmente para análisis isotópicos de muestras gaseosas de -- hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), bióxido de carbono (CO_2) y bióxido de azufre (SO_2).

Básicamente un espectrómetro de masas consiste de -- un electroimán, de un tubo de acero inoxidable curvo con una fuente de iones en uno de sus extremos y en el otro -- un sensor o colector doble para estos iones (ver figura -- 2.1). En el sistema de fuente, tubo y colector se hace un alto vacío. La ventaja de hacerlo se explicará en la sección 2.1.

En la parte en la que el tubo está curvo se coloca el electroimán, que es el causante de la deflexión de los iones. En el espectrómetro de masas 3-60 RMS, el tubo de vuelo tiene un radio de curvatura de 3 pulgadas o sea, -- 7.5 cm. y el sector magnético es de 60° . Un espectrómetro de masas puede dividirse en cinco partes:

- 2.1.- Sistema de vacío.
- 2.2.- Sistema de introducción.
- 2.3.- Fuente de iones.
- 2.4.- Analizador.
- 2.5.- Sistema de detección.

2.1.- Sistema de vacío.

La operación inicial para trabajar con el espectrómetro de masas, consiste en la evacuación del aire en todo el circuito que recorre el gas; con el propósito de -- establecer un camino libre medio adecuado para hacer medidas de intensidad confiables y garantizar que estas me--

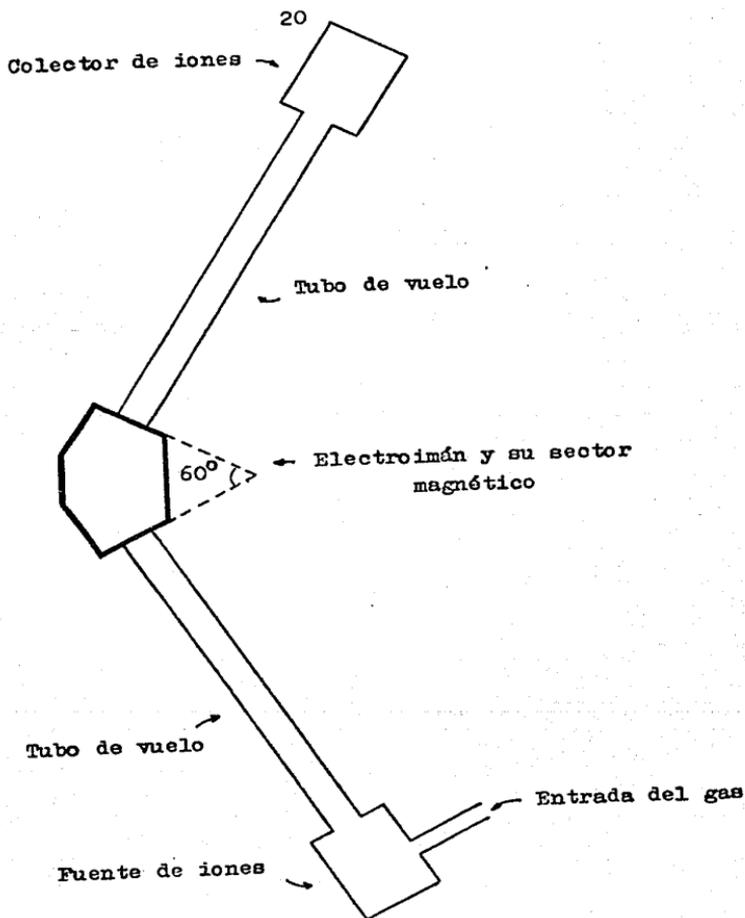


Figura 2.1.- Elementos fundamentales de un espectrómetro de masas tipo Nier.

didadas sean proporcionales al número de moléculas que --- existen en la muestra. Para dar idea de las ventajas de un buen vacío, diremos que un buen vacío de 10^{-6} torr establece un camino libre medio para las moléculas de gas, de 150 m., que es una distancia muy grande comparada con la que seguirán los iones dentro del espectrómetro. Además, con este tipo de vacío se reduce considerablemente --- la contribución por otros gases residuales presentes en el tubo de vuelo y que poseen la misma masa de los isótopos que nos interesa analizar. A esta contribución se le llama efecto de memoria, que junto con el ruido eléctrico constituyen lo que se llama contribución de fondo --- (background). De esta contribución hablaremos más tarde, en el capítulo III.

Para hacer el vacío se cuenta con cuatro bombas, --- tres son iónicas de erosión catódica y una mecánica rotatoria con sello de aceite.

Como sensores de vacío se tienen dos termopares con circuito de control. Ahora bien, con la bomba mecánica se hace un primer vacío extrayendo el gas contenido en todo el sistema que se encuentra a la presión atmosférica: --- Esta bomba permite la obtención de un vacío de 10^{-3} torr, que es detectado por los termopares, en su control correspondiente. Además, esta presión es adecuada para que las bombas iónicas empiecen a funcionar, mejorando el vacío --- hasta 10^{-6} torr, el cual es suficiente para realizar los --- análisis que nos interesan. Estas bombas están conectadas en el sistema de introducción (A), en la fuente de iones (B) y una más en el sistema de detección o colector (C). Con estas mismas bombas y de manera simultánea podemos --- medir la presión en cada sistema; ya que la corriente ---

eléctrica consumida por las bombas es proporcional al número de moléculas que atrapan por unidad de tiempo. Para tal propósito, cada bomba iónica es conectada a un circuito medidor, calibrado en torrs. En la figura 2.2 - podemos observar un esquema de este sistema de vacío.

A, B y C = bombas iónicas de erosión catódica.



Figura 2.2. Esquema simplificado del sistema de vacío.

2.2.- Sistema de introducción.

La introducción de la muestra se hace por medio de un sistema de doble entrada, comúnmente usado para muestras gaseosas. Esto permite hacer uso de dos depósitos; uno que contiene la muestra que servirá de referencia y el otro la muestra a analizar.

La presión del gas en los depósitos es ajustable -- independientemente, con el objeto de que las corrientes -- de iones a través del colector sean las mismas. Con este propósito se usan dos fuelles metálicos, para producir -- variaciones en el volumen.

Los depósitos de gas están conectados independien-- temente con la fuente de iones por medio de tubos capila-- res y un sistema de válvulas neumáticas (ver figura 2.3). Estos capilares de acero inoxidable son un medio adecuado para evitar que el gas en el depósito pase instantánea-- mente a la fuente de iones, en virtud de la gran diferen-- cia de presiones que existe entre estas dos partes. En el extremo conectado a la fuente de iones, los capilares tie-- nen una constricción cuyo propósito es tener un mayor con-- trol del flujo del gas que entra a la cámara de ioniza-- ción. Esta constricción origina un cambio transitorio en la composición isotópica de los gases analizados. Sin em-- bargo, el gradiente de presión a través del capilar es lo suficientemente grande para evitar la retrodifusión; por lo cual la composición isotópica de gas en el fuelle per-- manece constante y rápidamente se establece un flujo es-- tacionario sin modificación isotópica, a través del capi-- lar.

El sistema de válvulas neumáticas consta de cuatro válvulas accionadas mediante electroimanes, cuyo control puede ser automático* o manual. El funcionamiento de las -- válvulas neumáticas, es tal que no origina cambios en la

* En este caso se pueden establecer diversos intervalos de tiempo para el accionamiento de las válvulas electro-- magnéticas

composición isotópica, y garantiza siempre un flujo estacionario del gas proveniente de cada depósito. Además, la mezcla de gases de referencia y de muestra es despreciable (ver figura 2.4).

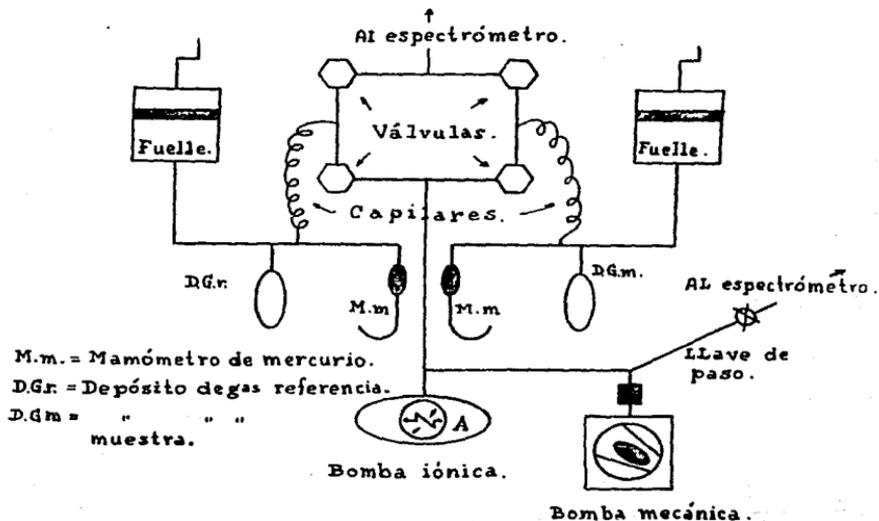


Figura 2.3. Esquema simple del sistema de introducción. La llave de paso permite hacer un vacío inicial en el espectrómetro.

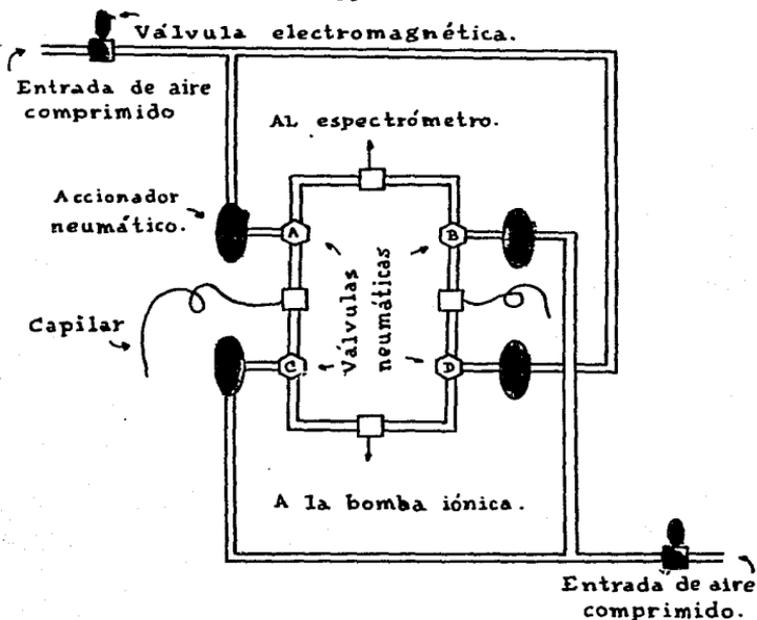


Figura 2.4. Esquema del sistema de válvulas para acceso de las muestras al espectrómetro. Este sistema acciona a las válvulas neumáticas por pares, mientras que A y D están abiertas B y C permanecen cerradas.

2.3.- Fuente de iones.

Existen varios tipos de fuentes de iones que son -

de uso común en espectrometría de masas. Dentro de estas, podemos mencionar las fuentes más usuales para la medición de abundancias isotópicas y que son de interés para nuestro trabajo.

Las fuentes más utilizadas en orden de importancia son: Fuente de bombardeo electrónico; fuente de superficie de ionización; fuente de centelleo térmico y fuente de iones secundarios.

El espectrómetro 3-60 RMS cuenta con una fuente de bombardeo electrónico, por lo que hablaremos únicamente de ésta. Fuentes de este tipo cuentan con varios elementos, que al funcionar en conjunto ionizan y aceleran las moléculas de gas que entran a ésta. Aquí, es donde las moléculas ionizadas reciben una energía cinética igual a

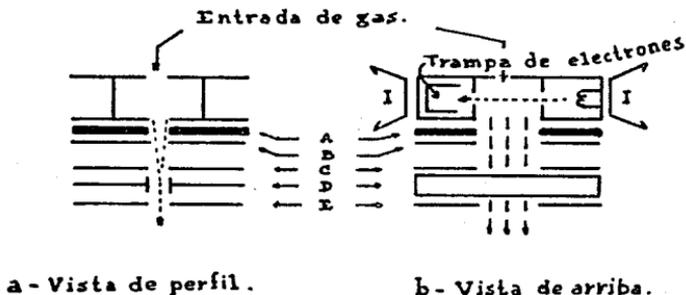
$$\frac{1}{2}mv^2 = neV$$

como ya se dijo en la ecuación (1).

Al entrar el gas por analizar a la fuente de iones, se encuentra en primer lugar con la cámara de ionización. Aquí las moléculas de gas son bombardeadas por un haz electrónico, producido por un filamento de tungsteno. Estos electrones son acelerados en una dirección perpendicular a la que seguirán las moléculas ionizadas (ver figura 2.5a), alcanzando una energía de 100 eV. Con el objeto de aumentar la probabilidad de colisión de los electrones con las moléculas*, se les hace seguir una trayectoria espiral. La aceleración y la trayectoria de

* Y en consecuencia se aumenta la cantidad de moléculas ionizadas.

los electrones es conseguida con la aplicación de un campo eléctrico y otro magnético, ambos con la misma orientación. Después de la ionización, la mayoría de los electrones libres son rápidamente atraídos por el cátodo de la cámara de ionización, y los iones formados son acelerados y extraídos de la cámara, por la aplicación de un voltaje de 3 kV en la placa de extracción; posteriormente son enfocados y colimados por otras placas y rejillas.



a - Vista de perfil.

b - Vista de arriba.

Figura 2.5. Esquema de la fuente de iones por bombardeo electrónico. La zona sombreada representa la cámara de ionización, en ésta los electrones son acelerados por el campo eléctrico y se les obliga a seguir una trayectoria helicoidal. Los nombres de las placas fuera de la cámara son las siguientes: (A) placa de extracción, (B) y (D) placas de enfoque, (C) y (E) rejillas colimadoras, (I) imán.

2.4.- Analizador.

Se le designa con este nombre por que es, justamente, la sección del espectrómetro de masas donde los iones son clasificados (ver figura 2.6), pues emergen de aquí, con diferentes trayectorias debido a la presencia de un campo magnético. La explicación de este fenómeno de desviación, se dió en el capítulo I. Por otra parte sabemos que el CO_2 que constituye el haz de iones, está compuesto de moléculas con seis diferentes masas (44, 45, 46, 47, - 48 y 49), según se muestra en el apéndice 1. Las masas -- (47, 48 y 49) representan tan solo el 0.005% de la masa total del CO_2 . De la ecuación 22 de capítulo I, vemos que las moléculas de masa 44, 45 y 46 (cuyas abundancias son - 98.426%, 1.174% y 0.396% respectivamente) al pasar por el campo magnético, se deflectarán en forma diferente.

$$m_{44} < m_{45} < m_{46} \Rightarrow r_{44} < r_{45} < r_{46}$$

$m \equiv$ masa; $r \equiv$ radio de curvatura; subíndice \equiv masa de la molécula.

O sea, que las moléculas con masa 44 se deflectarán más que las moléculas de masa 46. Si esta información la registramos de alguna manera, entonces podemos hacer comparaciones de masas y hablar ahora de razones de masas o de razones isotópicas (R). Usualmente (R) se define como:

$$R = \frac{\text{molécula de masa menos abundante (más pesada)}}{\text{molécula de masa más abundante (menos pesada)}} \quad (2.1)$$

Ahora bien, para que este analizador magnético opere correctamente es necesario ajustar la posición del electroimán y considerar su estabilidad, ya que pequeñas -

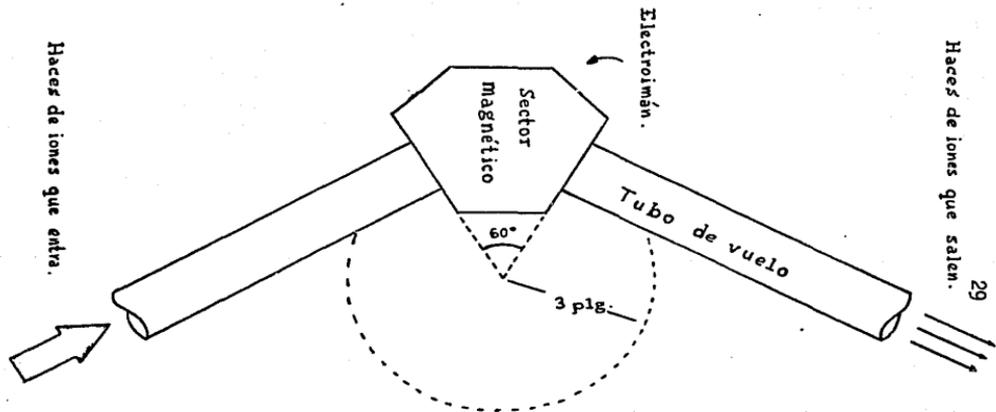


Figura 2.6.- Esquema del analizador, mostrando para el caso del espectrómetro Nuclide 3-60 RMS, su sector magnético y su radio de curvatura

variaciones en la estabilidad de éste, producirán variaciones en la deflexión de los haces de iones.

2.5.- Sistema de detección.

Separado el haz iónico por el campo magnético, se pasa a la etapa de detección en la que el registro de masas es traducido a una corriente eléctrica, para así ser analizada. En nuestro caso el espectrómetro de masas tipo Nier, cuenta con un colector doble, el cual se registran las tres masas del CO_2 , esto es, las masas 44, 45 y 46 de la forma siguiente: Las masas 44 y 45 en el colector mayor y la masa 46 en el colector menor (ver figura 2.7). El colector mayor no es más que una placa metálica con dimensiones específicas para registrar las masas 44 y 45. El colector menor es una caja pequeña (caja de Faraday) metálica también, en la que incide la masa 46. Del apéndice I podemos ver que las masas 44 y 45 son más abundantes que la masa 46, luego podemos suponer que la razón de abundancia isotópica (por 2.1) es:

$$R \propto \frac{\text{corriente de la masa 46 } (i_b)}{\text{corriente de las masas 44+45 } (i_a)} \quad \dots(2.2)$$

o

$$R = \beta \frac{i_b}{i_a} \quad \dots(2.3)$$

donde i_b es la corriente producida en el colector menor, i_a en el colector mayor y β es un factor de corrección instrumental por contribución de masas.

Estas corrientes recibidas son comparadas por medio de un circuito de detección de mulos (ver figura 2.8).

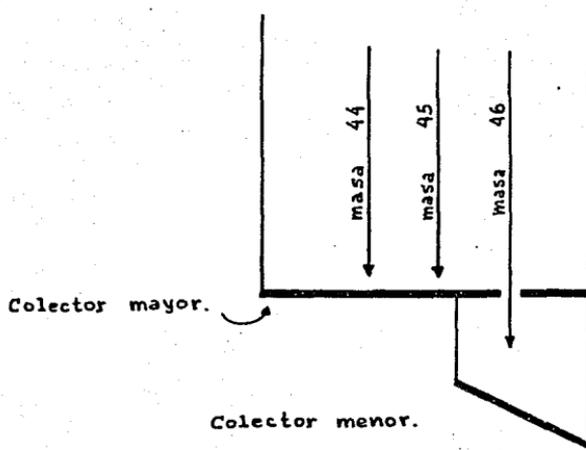


Figura 2.7.- Colector doble para análisis isotópico de CO₂.

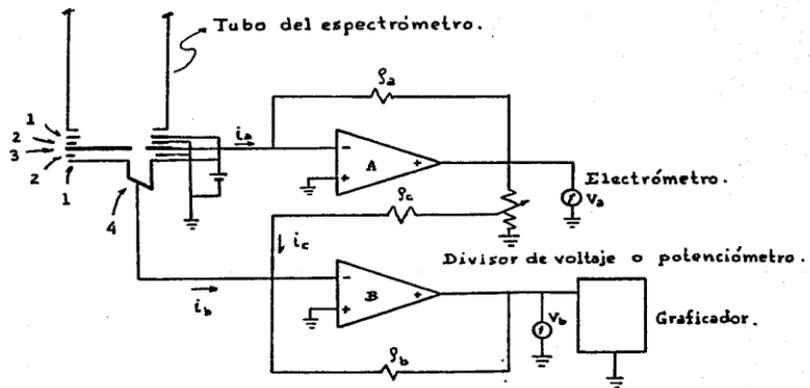


Figura 2.8.- Diagrama simple del sistema electrónico de colección.
 1.- Supresor de electrones. 2.- Anillos guarda. 3.- Colector mayor. 4.- Colector menor o caja de Faraday.

Este circuito cuenta con dos amplificadores DC de configuración inversora, acoplados uno a cada colector. El circuito está diseñado para convertir la corriente proveniente de los colectores, en voltaje, amplificar la señal y comparar ambas. Esto es, la corriente que viene del colector mayor i_a pasa totalmente por la resistencia R_a , originándose una diferencia de potencial v_a en la salida del amplificador A igual a

$$v_a = - i_a R_a \quad \dots(2.4)$$

medible en el electrómetro A. Luego, una fracción ϵ de este voltaje es establecido con el divisor de voltaje entre los extremos de la resistencia R_c .

$$\epsilon v_a = - \epsilon i_a R_a = i_c R_c \quad \dots(2.5)$$

esto permite que llegue al punto x (véase figura 2.8) una corriente i_c , la cual se suma con la corriente que viene del colector menor i_b . Esta suma es la que pasa al amplificador B, estableciéndose un voltaje de salida v_b igual a

$$v_b = - (i_b + i_c) R_b \quad \dots(2.6)$$

Resulta sencillo determinar de estas igualdades el factor de compensación, ya que, si de (2.5) despejamos i_c y la sustituimos en (2.6) tenemos que

$$v_b = - \left[i_b + \left(- \frac{\epsilon i_a R_a}{R_c} \right) \right] R_b$$

$$v_b = - i_b R_b + \frac{\epsilon i_a R_a R_b}{R_c}$$

de donde

$$e = (v_b + i_b \rho_b) \frac{\rho_c}{i_a \rho_a \rho_b} \quad \dots(2.7)$$

El valor de la compensación exacta τ_o se dá cuando el voltaje de salida del amplificador B es $v_b = 0$. Entonces de (2.7) tenemos que

$$\tau_o = \left(\frac{\rho_c}{\rho_a} \right) \frac{i_b}{i_a} \quad \dots(2.8)$$

Esta igualdad muestra que la compensación exacta es proporcional a la razón de las intensidades de los dos haces colectados, debido a la diferencia isotópica.

Si comparamos (2.3) y (2.8) podemos observar que

$$R \propto \tau_o$$

Finalmente, tan sólo diremos que el voltaje v_b puede ser detectado en el electrómetro B y además en el graficador.

C A P I T U L O III

DETERMINACION DE LA RAZON $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ EN AGUA.

Los análisis isotópicos por espectrometría de --- masas se llevan a cabo comparando las intensidades generadas por los haces de iones, que inciden en el colector múltiple del espectrómetro. Esto es, según se vió en el capítulo II

$$R = \beta \frac{i_b}{i_a}$$

Ahora bien, es más sencillo y práctico medir la razón isotópica de una muestra (R_m) comparandola con -- la razón isotópica de un patrón de referencia (R_r) la cual a su vez, debe ser comparada con un patrón internacional. Una forma práctica de hacerlo, es por medio de la diferencia entre razones isotópicas, esto es

$$\delta = \frac{R_m - R_r}{R_r} \quad \dots(3.1a)$$

donde δ representa la abundancia isotópica relativa. Como estos valores son muy pequeños, se prefiere expresarlos en partes por mil, o sea:

$$\delta = \left(\frac{R_m - R_r}{R_r} \right) \times 1000 \quad \dots(3.1b)$$

Para los análisis isotópicos de oxígeno en el espectrómetro Nuclide 3-60 RMS, se requiere que las muestras sean gaseosas. Si nosotros deseamos conocer la razón isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ del agua, tendremos que valernos de un procedimiento que nos permita disponer de esta información del agua, en forma de gas y con el mínimo margen de error.

Este procedimiento existe y se llama intercambio isotópico. El más práctico y sencillo, para este caso, es utilizar CO_2 en forma de gas y ponerlo en contacto con la muestra de agua que se desea analizar. De esta forma el CO_2 intercambia sus isótopos de oxígeno con los del agua; permitiendo tener, la información de los isótopos del agua en el CO_2 gaseoso. Esta es la razón por la que insistentemente, en los capítulos anteriores, se ha estado hablando del CO_2 .

3.1.- Descripción del proceso de preparación de la muestra.

La técnica de preparación de la muestra de agua -- para la determinación de la razón isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -- utilizada en este trabajo, es la desarrollada por Epstein y Mayeda^(3,4), con pequeñas modificaciones hechas por el personal del Laboratorio de Isótopos Ligeros del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM). Esta técnica consta esencialmente de tres partes:

3.1a).- Introducción del CO_2 en los reaccionadores.

3.1b).- Equilibrio isotópico.

3.1c).- Extracción del CO_2 de los reaccionadores.

3.1a).- Introducción del CO_2 en los reaccionadores.

La introducción del CO_2 se hace de la siguiente manera:

Primeramente, de la muestra de agua a analizar, se vierte 2 ml. en un recipiente de vidrio tipo pyrex* - al que llamaremos reaccionador - y lo colocaremos en la línea de preparación (ver figura 3.1 y 3.2). Ahora bien, -- debemos procurar que la muestra de agua esté libre de gases que puedan llevarnos a resultados falsos en el análisis. Para conseguir ésto, inicialmente debemos evacuar el aire del recipiente, hasta conseguir una presión de 10^{-3} torr. Pero, en este proceso se puede perder agua en forma de gas**. Por lo que es necesario congelar el agua durante 10 minutos a menos de 0°C (ver figura 3.1b).

Una mezcla de alcohol etílico y bióxido de carbono sólido (hielo seco) proporciona una temperatura de aproximadamente -78°C , suficiente para garantizar, que no se pierda agua debido a la baja presión en el recipiente. -- Sin embargo, los gases disueltos en el agua quedan aquí, -- atrapados. Para desalojarlos, habiendo hecho ya vacío, --

* Especial para alto vacío.

** Se usa la palabra gas de agua y no vapor, porque según la literatura, sólo podemos hablar de vapor de agua, -- cuando éste se condensa en torno a un núcleo material.

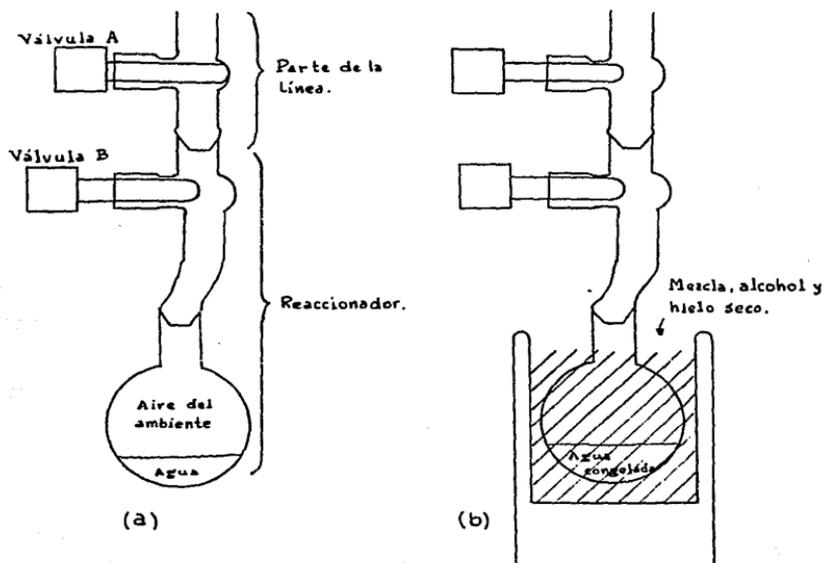


Figura 3.1.- El reaccionador contiene el agua muestra que se analizará, aquí se muestra conectado a la línea. a): Para evacuar el aire ambiental en el reaccionador; b): Se congela el agua con la mezcla del alcohol con hielo seco y después de un tiempo, se abre la válvula A, para evacuar.

LINEA VERTICAL

Para preparación de muestras de CO₂

Bomba mecánica y difusora

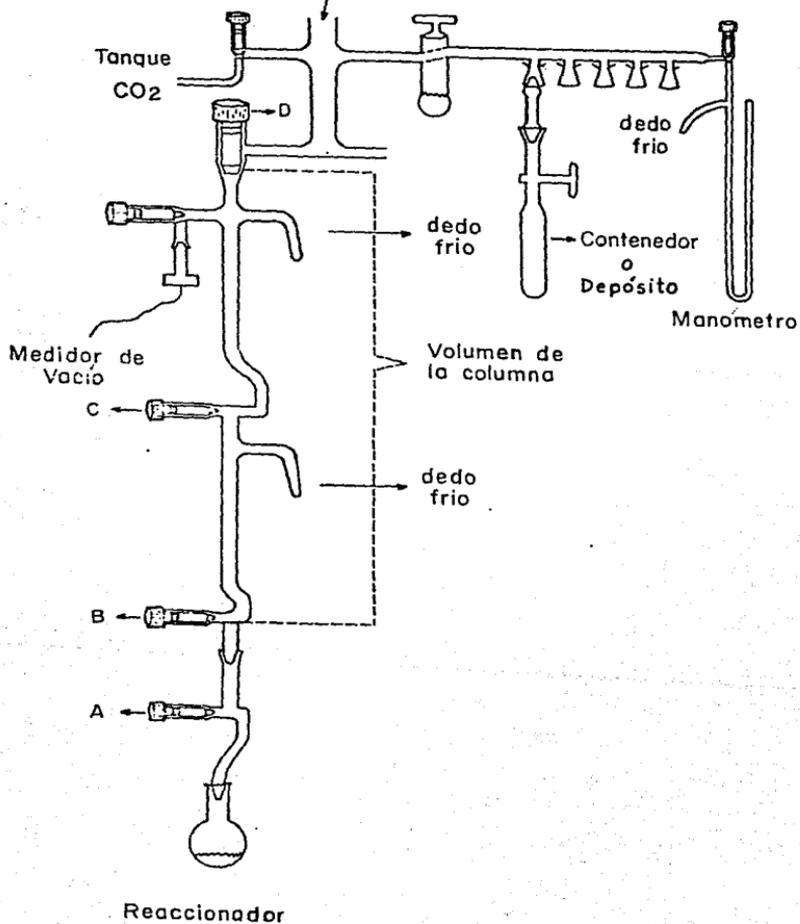


Fig. No. 3.2

bastará con permitir que el agua se descongele sola, a temperatura ambiente. Y en virtud de la baja presión en el recipiente, éstos serán desalojados del agua.

Nuevamente, se repite el proceso anterior de congelar el agua y evacuar el gas. En estas condiciones el agua estará lista para el siguiente paso, que es el de ponerla en contacto con el CO_2 .

El CO_2 es un gas que se puede congelar a la temperatura del aire líquido, esto es, aproximadamente -190°C . - Esto será utilizado en los siguientes procesos, que a continuación mencionamos.

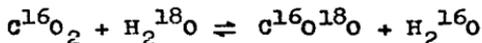
Antes de poner en contacto el CO_2 con el agua debemos garantizar su pureza. Por lo que, si el fabricante no especifica su calidad, debemos someterlo a un proceso de limpieza. Este proceso es similar, al que se siguió para limpiar el agua. O sea, el CO_2 se congela con aire líquido y se evacuan los gases residuales.

Limpio el CO_2 , es atrapado en un sector de la línea - al que llamaremos volumen de la columna -, a una presión de 14.8 cmHg (ver figura 3.2). Finalmente, el reaccionador con el agua es inmerso en aire líquido, y una vez congelada el agua, se deja pasar el CO_2 atrapado, hacia el reaccionador, donde después de un corto tiempo se congela junto con el agua.

3.1b).- Equilibrio isotópico.

Una vez atrapado el CO_2 con el agua en el reaccionador, éste es separado de la línea de preparación, con su respectiva válvula; protegiendo de contaminación la grasa de su unión con la línea. Este reaccionador se coloca en un baño térmico a $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Aquí es donde se da lugar

al intercambio isotópico, entre el agua y el CO_2 , de acuerdo a la siguiente reacción:



El tiempo en el que se alcanza el intercambio isotópico, puede ser de unas cuantas horas (si hay agitación continua) o de un día (si no la hay)⁽⁴⁾.

3.1c).- Extracción del CO_2 del reaccionador.

Habiendo llegado el intercambio isotópico al equilibrio, se procede a extraer el CO_2 del reaccionador. Para esto, nuevamente es colocado el reaccionador en la línea, teniendo siempre cuidado de sellar perfectamente. La línea debe estar completamente evacuada antes de dejar salir el CO_2 contenido en el reaccionador, y el agua debe ser congelada con mezcla de alcohol y hielo seco, para que únicamente el CO_2 quede libre.

Congelada el agua se abre la válvula del reaccionador, para dar paso al CO_2 , a un sector de la línea, en la que será atrapado con aire líquido (ver figura 3.1) y sometido a un proceso de limpieza. Hecho esto, el CO_2 se pasa a otra sección de la línea en donde su presión es medida. Esta debe ser mayor de 4.5 cmHg. Posteriormente, se captura el CO_2 con aire líquido, en unos recipientes de vidrio tipo pyrex, llamados ampollitas, que son los recipientes o depósitos utilizados para introducir la muestra al espectrómetro de masas.

3.2).- Descripción de la medición.

Ya que la abundancia natural en los isótopos de -- oxígeno 16 (^{16}O) y del oxígeno 18 (^{18}O) es mayor que la -- del oxígeno 17 (^{17}O), y que este orden de abundancias -- prevalece en las especies isotópicas de CO_2 (ver apéndice 1), para todo caso práctico, resulta ser mejor trabajar con las especies isotópicas:

masa 44 - $^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{16}\text{O}$ - que representa el 98.426% de la -- masa total del CO_2 .

masa 46 - $^{12}\text{C } ^{18}\text{O } ^{16}\text{O}$ - que representa el 0.396% de la masa total del CO_2 .

De tal suerte que la razón isotópica definida por (2.1) quedaría así

$$R = \frac{\text{masa } 46}{\text{masa } 44} \quad \text{ó} \quad R = \frac{^{12}\text{C } ^{18}\text{O } ^{16}\text{O}}{^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{16}\text{O}} \quad \text{ó} \quad R = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \quad \dots (3.2)$$

Pero en nuestro caso, por el tipo de colector con el que contamos, nos vemos obligados a recibir las masas 44 y 45 - con todas sus especies isotópicas - en el colector mayor, y la masa 46 - también con todas sus especies isotópicas - en el colector menor. Por lo que la -- razón isotópica que tendremos será:

$$R_{46} = \frac{\text{masa } 46}{\text{masa } 44+45}$$

$$R = \frac{^{12}\text{C } ^{18}\text{O } ^{16}\text{O} + ^{13}\text{C } ^{18}\text{O } ^{16}\text{O} + ^{12}\text{C } ^{17}\text{O } ^{17}\text{O}}{^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{16}\text{O} + ^{13}\text{C } ^{16}\text{O } ^{16}\text{O} + ^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{17}\text{O}} \quad \dots (3.3)$$

Como sabemos que las masas son registradas como -- corrientes, se deben tener condiciones de trabajo óptimas para la detección de las mismas.

Por lo dicho en la sección 2.3, resulta evidente - pensar que una manera de aumentar las corrientes i_a e i_b , es aumentando la masa de gas en la fuente de iones. Esto, sólo lo podemos conseguir incrementando la diferencia de presiones entre el depósito del gas (ampolleta) y la fuente. Sin embargo, existe un intervalo de presiones para la cual, la corriente es óptima. A ésta, la llamamos "Presión de Trabajo"

Además de la presión de trabajo; debemos cuidar que la mayor parte de muestras partículas cargadas caigan, -- justamente, en la región de los colectores. Esto es, necesitamos alinear el haz de iones.

Finalmente, debemos garantizar que podemos medir -- corrientes muy pequeñas, de tal manera que no tengamos -- ningún problema de identificar la diferencia entre las corrientes de la razón del patrón y la muestra. De todo esto hablaremos a continuación.

3.3).- Presión de trabajo.

La presión de trabajo del gas es aquella que dé la masa de iones 44 y 46, suficiente como para producir un voltaje de salida apropiado para poderlo medir. Este -- voltaje de salida va a depender de varios factores, por ejemplo: Del valor de la resistencia R_2 (ver figura 2.8) del electrómetro, y del número de iones que chocan con -- elcolector. Esto último a su vez depende de la presión, -- de la corriente de iones y de las condiciones de enfoque.

Para conocer dicho valor; a la presión de trabajo del gas se toman varios valores de la presión del gas -- con sus correspondientes valores de los voltajes de salida.

da. Haciendo una gráfica P vs. V podemos obtener el intervalo en el cual los valores tienen un comportamiento lineal. En dicho intervalo se encuentra el valor adecuado de la presión de trabajo del gas.

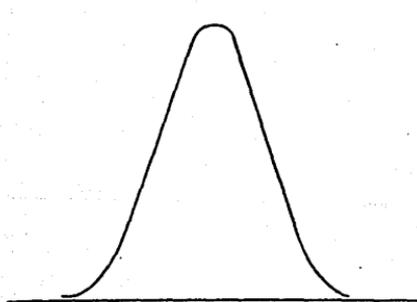
3.4).- Alineación.

Otra actividad importante para la obtención de una intensidad óptima de iones, después de haber establecido la presión de trabajo, es la alineación del haz iónico. - Esto consiste en hacer que el mayor número de iones caigan dentro de una región, en un tiempo dado. La alineación depende de varios factores, tales como: voltaje de aceleración de los iones, la posición del electroimán con respecto al tubo analizador, la anchura de la rejilla en la fuente y el colector.

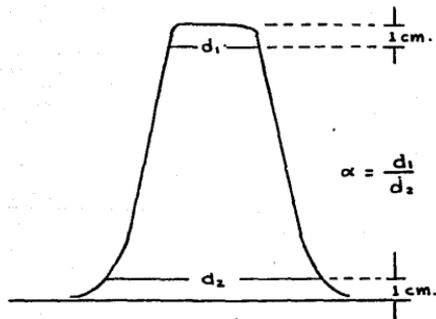
Para llevar a cabo la alineación del haz, se recoge en el colector mayor la señal de cualquiera de las masas isotópicas a analizar. Una vez elegida la señal, se hace un barrido del haz sobre el colector mayor, observando la forma de la señal en la graficadora (ver figura 3.3). El tipo de señal que se debe conseguir, es la que se muestra en la figura (3.3b). Esto se consigue, como ya se dijo, - variando el voltaje de aceleración, cambiando la posición del electroimán y variando la anchura de la rejilla.

Gráficamente, tenemos la alineación cuando el cociente α entre las distancias d_1 y d_2 (ver figura 3.3b) - resulta ser $\frac{1}{2} \leq \alpha \leq 1$.

3.5).- Sensibilidad.



(a)



(b)

$$\alpha = \frac{d_1}{d_2}$$

Figura 3.3.- a).- Señal no alineada, pues la base es mucho más ancha que la punta.

b).- Se puede hablar de alineación si $\alpha \in [\frac{1}{2}, 1]$.

Una vez determinada la presión de trabajo y habiendo alineado al haz de iones, se debe medir la sensibilidad que se tiene.

La sensibilidad en espectrometría de masas se define como la máxima separación de dos trazos consecutivos en el graficador (ver figura 3.4), debida a un cambio mínimo en la década del divisor. Esto es, el mínimo voltaje detectable por unidad de la carta en el graficador.

Los valores aceptables para la sensibilidad en muestras de CO_2 deben ser menores del 0.2% por división de la carta.

La sensibilidad la podemos determinar por medio del graficador en la forma siguiente: Sin introducir el gas, se marca el cero del graficador. En seguida se introduce el gas, y se cambia el valor de la resistencia en la década, lo suficiente como para observar un desplazamiento del trazo respecto del cero. Después de uno o dos minutos se cambia nuevamente el valor de la resistencia en la década, procurando hacer que el trazo quede en el cero por uno o dos minutos también. Esto se repite varias veces con el objeto de tener un promedio del desplazamiento.

De esta forma, la separación del trazo va a ser estimada con la precisión que el nivel de ruido lo permita. La sensibilidad se determina mediante la siguiente expresión en partes por mil.

$$S = \frac{R_2 - R_1}{\left(\frac{R_1 + R_2}{2}\right) \bar{x}} \times 10^3 \quad \dots(3.4)$$

En la figura (3.4) se explican con claridad los términos

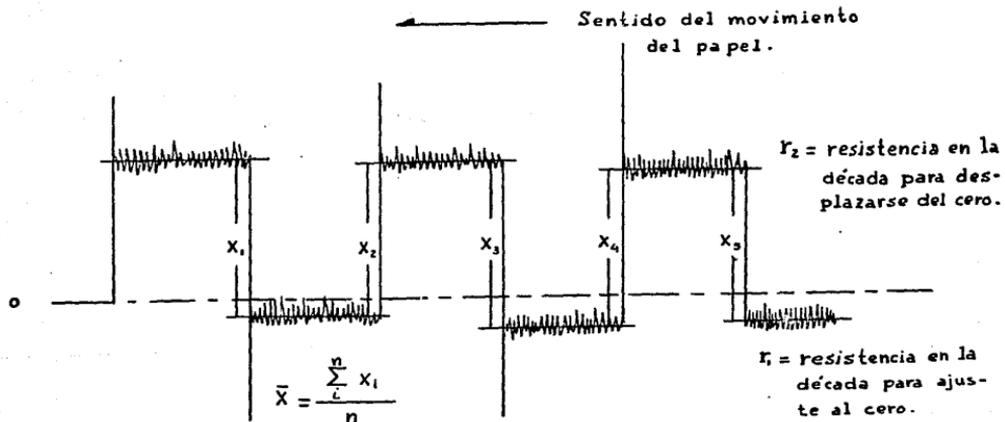


Figura 3.4.- Forma que tienen los trazos en un graficador.

involucrados en esta ecuación (3.4). La sensibilidad va a depender de la razón isotópica de las muestras, de la intensidad del haz de iones y de la ganancia de voltaje en el amplificador B (ver figura 2.8). Esta sensibilidad puede ser mejorada: (a) aumentando la presión de la muestra de gas; (b) incrementando la corriente de emisión de electrones, en la cámara de ionización; (c) disminuyendo la atenuación de la señal en el amplificador A; o, (d) -- usando una resistencia de entrada más grande. Sin embargo, los incrementos a estos parámetros están limitados, por varias consideraciones:

1.- La presión de la muestra de gas no puede aumentarse indefinidamente, sin que afecte el poder de resolución más allá de los límites deseados.

2.- La emisión de corriente electrónica no puede ser incrementada porque acorta la vida del filamento.

3.- Se tendrían que modificar las escalas de los -- electrómetros.

3.6).- Medición de la diferencia entre razones isotópicas del gas de referencia y de la muestra.

En la sección 4 del capítulo II se encontró una expresión para el factor de compensación τ_c , que resultó del análisis del circuito. Gráficamente, también podemos determinar el factor de compensación, la expresión para este caso es

$$\text{muestra } \tau_{c_m} = \frac{1}{R_d} \left(r_m + \frac{d_m}{D} \right) \quad \dots(3.5)$$

$$\text{referencia } \epsilon_{or} = \frac{1}{R_d} \left(r_r + \frac{\bar{d}_r}{\bar{D}} \right) \quad \dots(3.6)$$

donde r_d es la resistencia total de la década del divisor de voltaje, r_m y r_r son los valores de resistencia dados para el cambio de trazo (leídos en el divisor de voltaje), \bar{d}_r y \bar{d}_m representan las distancias promedio de la línea cero al trazo del gas referencia \bar{d}_r , o de la línea cero al trazo del gas muestra \bar{d}_m (ver figura 3.5b) y \bar{D} es la distancia promedio entre trazos del gas referencia sometido a cambios de resistencia r_m y r_r . Las definiciones de \bar{D} , \bar{d}_r y \bar{d}_m quedan así

$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n} \left(\frac{1}{r_r - r_m} \right) \quad \dots(3.7)$$

$$\bar{d}_r = \frac{\sum_{i=1}^n d_{r_i}}{n} \quad \dots(3.8)$$

$$\bar{d}_m = \frac{\sum_{i=1}^n d_{m_i}}{n} \quad \dots(3.9)$$

Por otro lado de las ecuaciones (2.3) y (2.8) se puede concluir que

$$\epsilon_o = \left(\frac{\rho_c}{\rho_s} \right) \frac{R}{\beta}$$

o

$$\epsilon_o = \alpha R \quad \dots(3.10)$$

donde

$$\alpha = \frac{\rho_c}{\rho_s \beta}$$

Además, para el caso de la muestra la compensación exacta es

$$\epsilon_{om} = \alpha R_m \quad \dots(3.11)$$

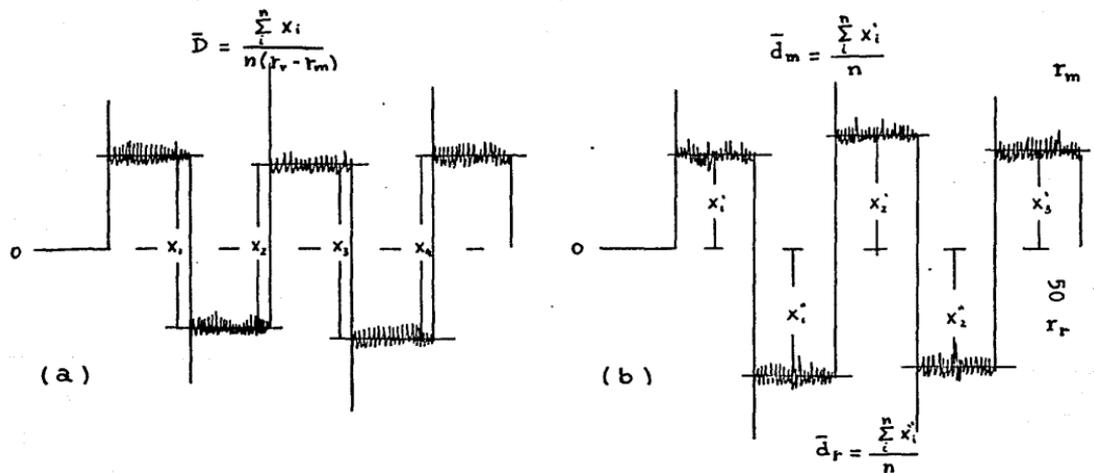


Figura 3.5.- a)- Corrida del gas de referencia para calibración, dando variaciones de resistencia en el divisor de voltaje r_r y r_m .

b)- Corrida del gas muestra y la referencia para la determinación de la delta "δ".

y para la referencia es

$$\epsilon_{or} = \alpha R_r \quad \dots(3.12)$$

El valor de α no puede ser determinado con la aproximación necesaria; sin embargo, cuando la diferencia entre las razones isotópicas de la muestra y la referencia son expresadas en términos relativos como en la ecuación (3.1a), la constante α se cancela, esto es.

$$\delta = \frac{R_m - R_r}{R_r} = \frac{\frac{\epsilon_{om}}{\alpha} - \frac{\epsilon_{or}}{\alpha}}{\frac{\epsilon_{or}}{\alpha}}$$

finalmente

$$\delta = \left(\frac{\epsilon_{om} - \epsilon_{or}}{\epsilon_{or}} \right) \cdot 1000 \quad \dots(3.13)$$

Luego sustituyendo las ecuaciones (3.5) y (3.6) en (3.13) tenemos que

$$\delta = \frac{\frac{1}{r_m} \left(r_m + \frac{\bar{d}_m}{\bar{D}} \right) - \frac{1}{r_r} \left(r_r + \frac{\bar{d}_r}{\bar{D}} \right)}{\frac{1}{r_r} \left(r_r + \frac{\bar{d}_r}{\bar{D}} \right)}$$

$$\delta = \frac{(r_m - r_r) + \frac{1}{\bar{D}} (\bar{d}_m - \bar{d}_r)}{r_r + \frac{\bar{d}_r}{\bar{D}}}$$

$$\delta^{18}O = \delta = \left(\frac{(r_m - r_r) \bar{D} + \bar{d}_m - \bar{d}_r}{r_r \bar{D} + \bar{d}_r} \right) \cdot 1000 \quad \dots(3.14)$$

A esta delta de le llama " delta de instrumento" - (δ_{46}), para distinguirla de la delta que normalmente se reporta (δ_{18} o $\delta^{18}O$). La δ_{18} resulta de aplicar una serie de correcciones necesarias a la δ_{46} . Estas correcciones son: a).- Por fuga de válvulas, b).- por contribución de fondo (background), y c).- por contribución de cola. De todas estas correcciones hablaremos a continuación.

3.6a).- Corrección por fugas en el cambio de válvulas.

Las pequeñas fugas de gas que se presentan cuando se dá el cambio de válvulas, se debe a que los sellos o juntas de las válvulas no asientan a la perfección. Por consiguiente, cuando el gas de referencia es admitido al espectrómetro de masas, una pequeña cantidad del gas muestra se fuga, elcual se mezcla con el de referencia. Luego la lectura observada, es la de una mezcla de gas de referencia con la muestra.

La corrección que se hace para este caso está dada por

$$\delta_c = \frac{\delta_{46}}{1 - (x + y) - \frac{x \delta_{46}}{1000}} \quad \dots(3.15)$$

donde x es la fracción de la muestra que contribuye a la referencia y y la fracción de la referencia que contribuye a la muestra, y δ_{46} es la delta medida o delta de instrumento.

En unas buenas válvulas el factor de mezclado (x+y) no excederá del 1%.

El espectrómetro con que se realizaron estos análisis contaba con un juego de válvulas de sello de teflón,

cuyo factor de mezclado era del orden de 0.01%. Por lo -- que, su contribución al valor es despreciable.

3.6b).- Corrección por efecto de memoria y ruido eléctrico.

La contribución por efecto de memoria es el resul-- tado de gases residuales presentes en el sistema, que poseen las mismas masas que las especies iónicas medidas. - Este efecto puede reducirse bastante procurando que las - superficies metálicas estén perfectamente limpias; libres de disolventes que no contribuyan a las masas de las es-- pecies iónicas medidas, y bien desgasificadas; con un sis-- tema de vacío capáz de alcanzar del orden de 10^{-8} ó 10^{-9} -- torrs, sin fugas.

Existen otros efectos, que dependen de las compo--- nentes electrónicas del aparato. Todo esto, es lo que se llama contribución de fondo (background).

Una forma de determinar esta contribución es por -- medio del graficador (ver figura 3.6). En este caso, se - obtiene un trazo desplazado del cero, sin que se halla - introducido gas al espectrómetro. La medida de este des--- plazamiento, nos arroja un valor "b" al que llamaremos -- contribución de fondo o por background.

3.6c).- Corrección por contribución de "cola"

La contribución de cola resulta de la resolución -- incompleta de las diferentes especies isotópicas, de tal manera que la más abundante puede contribuir a la menos - abundante y viceversa (aunque esta última es prácticamen-

te despreciable). Las causas de tal resolución incompleta, puede deberse a que los iones no son rigurosamente monoenergéticos, lo que trae como consecuencia una dispersión de los iones más pesados, cayendo algunos de estos en el colector de los iones más ligeros.

Otras causas pueden ser debidas a que la geometría del aparato no es la más adecuada, a una dispersión de los iones más pesados, y a posibles choques entre las mismas moléculas.

Si "b" y "t" son las contribuciones por efecto de background y de cola respectivamente, a las especies isotópicas menos abundantes, entonces tenemos que la corrección que se requiere para este caso es

$$\delta_{c_2} = \delta_{46} \left(1 + \frac{b+t}{m_r} \right) \quad \dots(3.16)$$

donde m_r es el voltaje debido a la masa 46, que es la menos abundante.

Estas contribuciones de "background" y de "cola", en un buen instrumento, operando bajo buenas condiciones de trabajo, juntas deben ser menores del 1% de la especie isotópica menos abundante m_r .

También este valor "t" lo determinaremos gráficamente (ver figura 3.7).

3.7).- Factores de corrección por interferencia de otras especies isotópicas en el análisis del oxígeno 18.

Hasta aquí se ha medido la razón isotópica 46/44+45 que corresponde a todas las especies isotópicas que tienen masa 46; y a todas las especies que tienen masas 44 y 45,

colectadas simultáneamente. Si se tiene en mente determinar la razón isotópica entre oxígeno 18/16, se tendrán -- que hacer correcciones por contribución del carbono 13 y del oxígeno 17 (ver apéndice 1).

En el apéndice 2 se hace un desarrollo del cálculo de esta corrección, el cual arroja un factor de 1.0012.

Finalmente la delta de instrumento (δ_{46}), con todas sus correcciones queda de las ecuaciones 3.14 y 3.16 como

$$\delta^{18}O = \left[\frac{(r_m - r_r) \bar{D} + \bar{d}_m - \bar{d}_r}{r_r \bar{D} + \bar{d}_r} \right] \left(1 + \frac{b+t}{m_r} \right) (1.0012)(1000)$$

si consideramos que $\bar{d}_m - \bar{d}_r = \bar{d}$ y multiplicamos los dos últimos términos se tiene

$$\delta_{18} \equiv \delta^{18}O = \left[\frac{(r_m - r_r) \bar{D} + \bar{d}}{r_r \bar{D} + \bar{d}_r} \right] \left(1 + \frac{b+t}{m_r} \right) (1001.2) \quad \dots (3.17)$$

esta es la delta corregida que normalmente se reporta.

Figura 3.6.- Contribución por ruido de fondo "b"

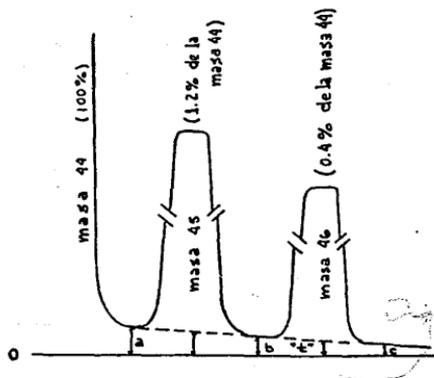
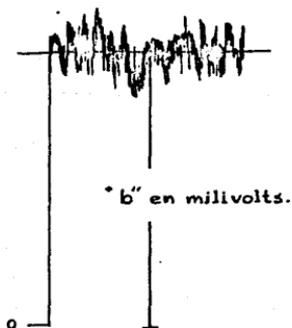


Figura. 3.7.- Para determinar la contribución de cola "t" se consideran las alturas b y c de la forma siguiente.

$$t = \frac{b+c}{2} \text{ (milivolts)}$$

En la carta las alturas corresponde a voltaje.

C A P I T U L O I V

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Uno de los propósitos de este trabajo es el de mostrar que se domina la técnica para determinar los valores δ_{12} de dor muestras de agua diferentes.

A continuación se presentan las condiciones bajo las cuales se trabajó. En el capítulo III se explicó como se consiguen la alineación, la presión de trabajo y la sensibilidad. En el caso particular de la presión de trabajo, tenemos que mapear la presión de introducción de la muestra con el voltaje leído en el electrómetro. Los datos obtenidos se muestran en la tabla IV.1 y su gráfica en la figura 4.1.

Voltaje volts (± 1)	Presión cm.Hg (± 0.5)
3.6	1.8
4.2	2.0
6.2	2.2
9	2.4
12	2.6
18	2.8
24	3.0
33	3.2
40	3.4
48	3.5
62	3.7
76	3.9
87	4.1

TABLA IV.1

GRAFICA DE AJUSTE

Se enfocó la masa 44 en el colector menor, se varió la presión de introducción del gas y se midió el voltaje entregado

El intervalo de presión apropiado para trabajar es:

3.4 a 3.9 cm. Hg



Figura 4.1

1.8 2.2 2.4 2.6 2.8 3.2 3.4 3.7 3.9 4.1 cm. Hg

50
3

2

4

En esta gráfica nos podemos dar cuenta del intervalo de presión con el que podemos trabajar; lo cual es importante, porque dentro de este intervalo siempre tendremos la seguridad de que las variaciones de presión son directamente proporcionales a las variaciones del voltaje.

En la tabla IV.2, se da la información sobre las condiciones de trabajo en el espectrómetro.

TABLA IV.2

		muestra A	muestra B
Presión de las bombas iónicas.	A (torrs)	2.2×10^{-7}	2.4×10^{-7}
	B (torrs)	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}
	C (torrs)	1.2×10^{-5}	1.2×10^{-5}
Corriente	filamento (amp.)	4.2	4.2
	apantalla. (mA)	4.2	4.2
	aceleración (4A)	200	200
Potencial de aceleración (Kv.)		3	3
Voltaje máximo.	masa 44 (v.)	68.0	61.0
	masa 45 (v.)	0.85	0.76
	masa 46 (v.)	0.30	0.27
Alineación		0.5	0.5
Sensibilidad obtenida		0.90 %	1.03 %
Sensibilidad aceptable (menor).		0.2 %	

Cabe hacer notar que las muestras se corrieron una sola vez y en días diferentes, procurando siempre ajustar la sensibilidad del espectrómetro a lo establecido, cosa que fue imposible por las condiciones del equipo. - Esto explica la mala sensibilidad obtenida y la diferencia en ambos casos. Como sabemos la sensibilidad obtenida nos da la precisión con la que vamos a medir la δ .

Luego, debemos esperar que la desviación estandar sea -- del orden o mayor que la sensibilidad.

En la tabla IV.3, se presentan los resultados obtenidos por medida directa de los trazos en la carta, asociando a cada parámetro su desviación estandar σ .

Tabla IV.3

Parámetro	A		B	
	Valor	σ	Valor	σ
r_m	890 Ω			
r_r	895 Ω			
\bar{D}	3.2 $\frac{\text{cuad.}}{\Omega}$	0.1	2.8 $\frac{\text{cuad.}}{\Omega}$	0.05
\bar{d}	-7.6 cuad.	0.05	-8.2 cuad.	0.1
\bar{d}_r	3.3 cuad.	0.05	2.9 cuad.	0.12
b	14.0 mv.	1.4	36 mv	3.6
t	11.4 mv.	1.1	3 mv	0.3
m_r	260 mv.	13.0	280 mv.	14.0

Estos resultados según la ecuación (3.17) nos permite determinar los valores $\delta_{1\sigma}$ para ambas muestras A y B así

$$\delta_{1\sigma} = \left[\frac{(r_m - r_r) \bar{D} + \bar{d}}{r_r \bar{D} + \bar{d}_r} \right] \left(1 + \frac{b+t}{m_r} \right) \times 1001.2$$

Sustituyendo los valores en esta ecuación y utilizando las fórmulas del apéndice 3 tendremos que para la

$$\begin{aligned} \text{muestra A;} &= (-13.42 \pm 0.22) \% \\ \text{muestra B;} &= (-15.59 \pm 0.17) \% \end{aligned}$$

Aquí debemos aclarar que la desviación estandar -- reportada no resulta de un promedio sobre las δ_{18} , porque nada más tenemos un valor δ , sino de las medidas hechas sobre los trazos en la carta. Por tal razón no hablaremos de la exactitud de los resultados encontrados.

C A P I T U L O V

CONCLUSIONES.

Todos los problemas que se tuvieron con el espectrómetro tienen solución, en particular su sistema de vacío requiere de una bomba de difusión con el objeto de hacer un vacío rápido y adecuado para el tipo de análisis para los que está diseñado el espectrómetro.

La presión de trabajo es algo que tuvimos que introducir, debido a que el manual del espectrómetro, aseguraba que el aparato trabajaba bien con una presión de introducción de 5cm. Hg, lo cual nunca se pudo conseguir, pues se rebazaba la capacidad de bombeo de las bombas iónicas, que al estar protegidas, se desconectaban dejando de trabajar. El intervalo en el que pudimos trabajar fue de 3.4 a 3.9 cm. Hg. Otro problema importante que lo tuvimos con el filamento, el cual estaba ya en el límite superior de su vida media, siendo esto la posible causa de que su corriente máxima haya sido de 4.2 amp en lugar de los 4.8 amp que se indican en el manual para su trabajo eficiente.

El proceso en el que más se invirtió tiempo fue en la alineación del aparato y en este sentido se propone que el electroimán se coloque sobre una plataforma de movimientos múltiples y precisos, con el objeto de hacer más simple sus movimientos para la alineación del haz de iones.

Tanto el filamento como este problema con el electroimán pueden ser las causas que nos impidieron obtener una sensibilidad buena, ya que el filamento está rela---

cionado con la producción de iones y el electroimán con la alineación. Mover un electroimán de más de 10 Kg de peso apoyado tan solo en la mesa, resulta difícil.

En resumen el espectrómetro Nuclide 3-60 RMS con algunas modificaciones puede ser útil para la docencia ya que su operación es manual.

A P E N D I C E 1 .

ABUNDANCIA DE LAS ESPECIES ISOTOPICAS DEL CO₂.

Los isótopos del carbono y el oxígeno tienen los siguientes promedios de abundancia naturales.

$$\begin{array}{lll}
 {}^{12}\text{C} = 98.9\% & {}^{13}\text{C} = 1.1\% & \\
 {}^{16}\text{O} = 99.76\% & {}^{17}\text{O} = 0.04\% & {}^{18}\text{O} = 0.2\%
 \end{array}$$

Y la abundancia de las especies isotópicas del CO₂

son:

	Molécula	Abundancia	Masa	Abundancia total
1.-	¹² C ¹⁶ O ¹⁶ O	98.426%	44	98.426%
2.-	¹³ C ¹⁶ O ¹⁶ O	1.095%		
3.-	¹² C ¹⁷ O ¹⁶ O	0.079%	45	1.174%
4.-	¹² C ¹⁸ O ¹⁶ O	0.395%		
5.-	¹³ C ¹⁷ O ¹⁶ O	0.0009%	46	0.396%
6.-	¹² C ¹⁷ O ¹⁷ O	0.000016%		
7.-	¹³ C ¹⁸ O ¹⁶ O	0.0044%		
8.-	¹² C ¹⁸ O ¹⁷ O	0.00016%	47	0.00456%
9.-	¹³ C ¹⁷ O ¹⁷ O	1.8x10 %		
10.-	¹² C ¹⁸ O ¹⁸ O	4x10 %	48	0.0004%
11.-	¹³ C ¹⁸ O ¹⁷ O	1.8x10 %	49	
12.-	¹³ C ¹⁸ O ¹⁸ O	4.4x10 %	49	4.4x10 ⁻⁶ %

De esta distribución resulta que las masas 47, 48 y 49 representan solamente el 0.005% del total de CO₂, por lo que su contribución se considera despreciable.

A P E N D I C E 2 .

CORRECCION A LA δ POR CONTRIBUCION DE MASAS.

En el análisis de isótopos del oxígeno en CO_2 , sería deseable hacer la comparación nada más de las masas 46 y 44; lo que no se puede conseguir debido al tipo de colector que tiene el espectrómetro.

Sin tomar en cuenta por el momento correcciones -- para las razones isotópicas, se pueden definir dos en la siguiente forma:

$$R_{46} = \frac{\text{masa 46}}{\text{masa 44} + \text{masa 45}} \quad \dots(\text{A2.1})$$

$$R_{18} = \frac{\text{masa 46}}{\text{masa 44}} \quad \dots(\text{A2.2})$$

donde el subíndice asignado representa a la masa de la especie isotópica menos abundante en A2.1, y en A2.2 a la masa del isótopo de oxígeno, también menos abundante.

En términos de las sumas de las especies isotópicas de cada masa, las razones quedan como

$$R_{46} = \frac{{}^{12}\text{C} {}^{16}\text{O} {}^{18}\text{O} + {}^{13}\text{C} {}^{16}\text{O} {}^{17}\text{O} + {}^{12}\text{C} {}^{17}\text{O} {}^{17}\text{O}}{{}^{12}\text{C} {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O} + {}^{13}\text{C} {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O} + {}^{12}\text{C} {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O}} \quad \dots(\text{A2.3})$$

$$R_{18} = \frac{{}^{12}\text{C} {}^{16}\text{O} {}^{18}\text{O}}{{}^{12}\text{C} {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O}} \quad \dots(\text{A2.4})$$

Esto conduce también a considerar dos tipos de deltas, que distinguiremos por el subíndice de la razón involucrada. De esta forma, de la ecuación (A2.1) y de (3.1) tenemos que

$$\delta_{46} = \frac{R_{46m}}{R_{46r}} - 1$$

$$1 + \delta_{46} = \frac{R_{46m}}{R_{46r}} \quad \dots(A2.5)$$

Similarmente para A2.2 tenemos que

$$\delta_{18} = \frac{R_{18m}}{R_{18r}} - 1$$

$$1 + \delta_{18} = \frac{R_{18m}}{R_{18r}} \quad \dots(A2.6)$$

Por otro lado se sabe que la delta del carbono 13 ($\delta_{C^{13}}$) es

$$\delta_{13} \equiv \delta_{C^{13}} = \frac{R_{13m}}{R_{13r}} - 1$$

$$1 + \delta_{13} = \frac{R_{13m}}{R_{13r}} \quad \dots(A2.7)$$

y también la delta del oxígeno 17 ($\delta_{O^{17}}$) es

$$\delta_{17} \equiv \delta_{O^{17}} = \frac{R_{17m}}{R_{17r}} - 1$$

$$1 + \delta_{17} = \frac{R_{17m}}{R_{17r}} \quad \dots(A2.8)$$

Además

$$\delta_{17} \approx \frac{\delta_{18}}{2} \quad \dots(A2.9)$$

Ahora, para llegar a una expresión de la δ_{18} a partir de la δ_{46} empesaremos por sustituir la ecuación (A2.3) en (A2.5) quedando

$$1 + \delta_{A6} = \frac{\left(\frac{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} + {}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O} + {}^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O} + {}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O} + {}^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}} \right)_m}{\left(\frac{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} + {}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O} + {}^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O} + {}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O} + {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}} \right)_r} \dots (A2.10)$$

del apéndice 1 podemos observar que la abundancia del isótopo ${}^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ es muy pequeña, por lo que podemos despre-
ciarlo, quedando al dividir el numerador y el denominador de la muestra por $({}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O})_m$, y de manera similar al --
numerador y denominador de la referencia se divide por --
 $({}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O})_r$. De esta forma nos queda que

$$1 + \delta_{A6} = \frac{\frac{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}_m + \frac{{}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}_m}{\frac{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}_m + \frac{{}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}_m + \frac{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}_m} \dots (A2.11)$$

$$\frac{\frac{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}_r + \frac{{}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}_r}{\frac{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}_r + \frac{{}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}_r + \frac{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}_r}$$

Considerando a

$$R_{13} = \frac{{}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}} \dots (A2.12)$$

$$R_{17} = \frac{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}} \dots (A2.13)$$

$$R_{13} R_{17} = \frac{{}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}} \dots (A2.14)$$

Sustituyendo las ecuaciones (A2.4), (A2.12,13 y 14) en (A2.11) tenemos la siguiente expresión:

$$1 + \delta_{46} = \frac{\frac{R_{12m} + R_{13m} R_{17m}}{1 + R_{12m} + R_{13m}}}{\frac{R_{12r} + R_{13r} R_{17r}}{1 + R_{12r} + R_{13r}}} \quad \dots(A2.15)$$

Ahora, de las ecuaciones (A2.7 y 8) tenemos que

$$R_{13m} R_{17m} = [(1 + \delta_{13}) R_{13r}] [(1 + \delta_{13}) R_{17r}]$$

de (A2.9) tenemos con buena aproximación que

$$R_{13m} R_{17m} = [(1 + \delta_{13}) R_{13r}] \left[\left(1 + \frac{\delta_{13}}{2}\right) R_{17r} \right] \quad \dots(A2.16)$$

Dividiendo el numerador y denominador de (A2.15) por $1/R_{12r}$ y sustituyendo a $R_{13m} R_{17m}$, R_{13m} y R_{17m} por sus respectivas expresiones (A2.16) (A2.7 y 8) nos queda

$$1 + \delta_{46} = \frac{\frac{\frac{R_{12m} + (1 + \delta_{13}) R_{13r} \left(1 + \frac{\delta_{13}}{2}\right) R_{17r}}{R_{12r}}}{1 + (1 + \delta_{13}) R_{13r} + \left(1 + \frac{\delta_{13}}{2}\right) R_{17r}}}{\frac{\frac{R_{12r} + \frac{R_{13r} R_{17r}}{R_{12r}}}{1 + R_{12r} + R_{13r}}}} \quad \dots(A2.17)$$

de aquí resulta que al considerar (A2.6) y factorizar -- términos resulta que

$$1 + \delta_{46} = \frac{\left[\frac{1 + \delta_{18}}{Q} + (1 + \delta_{13}) \left(1 + \frac{\delta_{18}}{2} \right) \right] Q}{1 + R_{13r} + R_{13r} + R_{13r} \delta_{13} + R_{17r} \frac{\delta_{18}}{2}} \frac{\theta}{\varphi} \quad \dots (A2.18)$$

donde

$$Q = \frac{R_{13r} R_{17r}}{R_{18r}}$$

$$\theta = 1 + Q = 1 + \frac{R_{13r} R_{17r}}{R_{18r}}$$

$$\varphi = 1 + R_{13r} + R_{17r}$$

Agrupando términos de la ecuación (A2.18) tenemos

$$\frac{\theta}{Q \varphi} (1 + \delta_{46}) = \frac{\frac{1 + \delta_{18}}{Q} + (1 + \delta_{13}) \left(1 + \frac{\delta_{18}}{2} \right)}{\varphi + R_{13r} \delta_{13} + R_{17r} \frac{\delta_{18}}{2}} \quad \dots (A2.19)$$

desarrollando, agrupando y despreciando los productos de deltas, llegamos a la siguiente expresión

$$\frac{\theta R_{13r}}{Q \varphi} \delta_{13} + \frac{\theta R_{17r}}{2 Q \varphi} \delta_{18} + \frac{\theta}{Q} \delta_{46} = \frac{\delta_{18}}{Q} + \frac{\delta_{18}}{2} + \delta_{13}$$

factorizando y despejando δ_{18} nos queda

$$\delta_{18} = \frac{\frac{\theta}{a} \delta_{46} + \left(\frac{\theta}{2q} R_{13r} - 1 \right) \delta_{13}}{\frac{1}{a} + \frac{1}{z} - \frac{\theta}{2aq} R_{13r}} \quad \dots(A2.20)$$

Los valores de las razones R_{13} , R_{17} y R_{18} patrón han sido determinados tomando como referencia el Carbonato de calcio (Ca CO_3) de los restos de un Cetacio "Belemnitella Americana", colectado en la formación "Peedee", - al sur de California U. S. A. Por tal motivo se le llama estándar P. D. B. , y estos valores son:

$$R_{13p} = 0.0112372 = 1123.72 \times 10^{-5}$$

$$R_{17p} = 0.0003800 = 38.00 \times 10^{-5}$$

$$R_{18p} = 0.0020790 = 207.90 \times 10^{-5}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (A2.20), concluimos que

$$\delta_{18} = 1.0012 \delta_{46} + 0.0091 \delta_{13}$$

recuerdese que a , θ y q están definidas en función de R_{13p} , R_{17p} y R_{18p} .

Para nuestro caso, como la muestra y la referencia han sido preparadas con el mismo CO_2 , entonces $R_{13m} = R_{13p}$. Luego de la ecuación (A2.7) tenemos que

$$\delta_{13} = 0$$

resultando finalmente que

$$\boxed{\delta_{18} = 1.0012 \delta_{46}} \quad \dots(A2.21)$$

A P E N D I C E 3 .

FORMULAS PARA LA DETERMINACION DE LA σ EN LA δ .

No es intención aquí, ir más allá de una simple aplicación de las fórmulas. Por lo tanto, siguiendo la idea, afirmamos que los resultados tienen una distribución normal Gausiana, por tal motivo la varianza está dada por

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i^n (x_i - x_m)^2}{n} \quad \dots(A3.1)$$

donde x_m es el valor medio de todas las medidas. Si el valor de n es pequeño, entonces el valor $(n-1)$ sustituye al de (n) en la ecuación (A3.1). La varianza del valor medio es

$$\sigma_m^2 = \frac{\sigma^2}{n}$$

Si $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, la varianza de y se relaciona con la varianza de x_1, x_2, \dots, x_n por la siguiente fórmula

$$\sigma_y^2 = \sum_i^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_i^2$$

más en concreto

$$\sigma_\delta^2 = \sum_i^n \left(\frac{\partial \delta}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_i^2$$

La derivada de δ (ecuación 3.17) con respecto a cada uno de sus parámetros es:

$$\frac{\partial \delta}{\partial \bar{D}} = \left\{ \frac{(r_r \bar{D} + \bar{d}_r)(r_m - r_r) - [(r_m - r_r) \bar{D} + \bar{d}] r_r}{(r_r \bar{D} + \bar{d}_r)^2} \right\} \left(1 + \frac{b+t}{m_r} \right) 1001.2$$

$$\frac{\partial \delta}{\partial \bar{d}} = \frac{1001.2}{r_r \bar{D} + \bar{d}_r} \left(1 + \frac{b+t}{m_r} \right)$$

$$\frac{\partial \delta}{\partial \bar{d}_r} = \left\{ \frac{(r_m - r_r) \bar{D} + \bar{d}}{(r_r \bar{D} + \bar{d}_r)^2} \right\} \left(1 + \frac{b+t}{m_r} \right) 1001.2$$

$$\frac{\partial \delta}{\partial b} = \frac{1001.2}{m_r} \left[\frac{(r_m - r_r) \bar{D} + \bar{d}}{r_r \bar{D} + \bar{d}_r} \right]$$

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = \frac{1001.2}{m_r} \left[\frac{(r_m - r_r) \bar{D} + \bar{d}}{r_r \bar{D} + \bar{d}_r} \right]$$

$$\frac{\partial \delta}{\partial m_r} = - \frac{b+t}{m_r^2} \left[\frac{(r_m - r_r) \bar{D} + \bar{d}}{r_r \bar{D} + \bar{d}_r} \right]$$

BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS.

- 1.- CARLOS LATORRE D. "Aplicación de las técnicas de -- isótopos ambientales al estudio del agua subterránea". Grupo de Física. Subsecretaría de Planeación S. A. R. H. (1978).
- 2.- GUNTER FAURE "Principles of isotope geology" (1977).
- 3.- HARMON CRAIG "Isotopic standards for carbono and -- oxigen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbono dioxide". Geochimica et Cosmochimica Acta, (1957) vol. 12 páginas 133 a 149.
- 4.- JOCHEN HOEFS "Stable isotope geochemistry" (1980). Berlín Heselberg New York.
- 5.- P. MORALES, S. GAONA Y F. ALBA. "Espectrómetro de masas con triple colector para el análisis preciso de relaciones isotópicas entre carbonos y oxigenos". Revista Mexicana de Física, 19 (1970) FA77 - FA90.
- 6.- PEDRO MORALES "Espectrómetro de masas y técnicas -- de medición para relaciones isotópicas del carbono y oxígeno". (1981) U. N. A. M. Facultad de Ciencias.

- 7.- PLATA BEDMAR A. "Isótopos en hidrología". (1972)
Madrid Alhambra.
- 8.- ROBERTO GONFIANTINI "Stable isotope hydrology -----
deuterium and oxygen - 18 in the water cycle" -----
Technical report series No. 210 Stable Isotope -----
hydrology department of research and isotopes ---
(I. A. E. A.) 1981 CAPITULO 4.
- 9.- ROBERT W. KISER "Introduction to mass spectrometry
and its applications" 1965.
- 10.- W. G. MOOK AND P. M. GROOTES " The measuring pro-
cedure and corrections for the high-precision ----
mass-spectrometric analysis of isotopic abundance
ratios, especially referring to carbon, oxygen ---
and nitrogen". International Journal of mass Spec-
trometry and Ion Physics 12 (1973) páginas 273 -
298.
- 11.- SALVADOR GAONA V. "Diseño y construcción de un ----
espectrómetro de masas para la determinación de --
la relación isotópica Deuterio-Hidrógeno" (1971).
- 12.- AMERICAN VACUUM SOCIETY E INSTITUTO DE FISICA DE
LA U. N. A. M. "Tecnología básica de vacío".

Editores Javier Tejeda (I.M.P.)
Federico García S. (I.F.U.N.A.M.)

- 13.- EPSTEIN, S. MAYEDA, T. "Variation of ^{18}O content of waters from natural sources", Geochim. Cosmochim. -- Acta (1953) 4, 213.
- 14.- DELVES, P. "Mas spectrometer correction factors - for the determination of small isotopic composition -- variations of carbon and oxygen", Int. J. Mass. Spectrom, Ion Phys. (1970) 4, 283.