



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DETERMINACIÓN DE LA MEDIDA DE  $^{14}\text{C}$  POR  
ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON  
ACELERADORES**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**F I S I C O**

**P R E S E N T A:**

**JAVIER ARAGÓN NAVARRO**



**DIRECTOR DE TESIS:  
DRA. CORINA SOLÍS ROSALES  
México D.F. 2014**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

# Agradecimientos

El presente trabajo lleva la huella de todas aquellas personas que me han ofrecido su apoyo y colaboración para la elaboración de esta tesis. Agradezco a:

La Dra. Corina Solís Rosales que, como directora de esta tesis, me ha orientado, apoyado y corregido en mi labor científica con una gran paciencia.

Al Dr. Efraín Rafael Chávez Lomelí y al Fis. Arcadio Huerta Hernández por su orientación y asistencia sobre de los detalles técnicos del acelerador y la adquisición de datos.

Al Dr. Miguel Ángel Martínez Carrillo por su apoyo y orientación durante todo este proceso.

Al Dr. Juan Manuel Navarrete Tejero y Dr. Ghiraldo Macave Murillo Olayo por sus valiosos comentarios durante la revisión de la tesis.

Al Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM) por los recursos y facilidades que me prestaron para la realización de los análisis de investigación.

A DGPA por su apoyo a través del proyecto IG100313

A CONACyT por los recursos otorgados a través de los proyectos 205317 y 232718

Y por último, pero no menos importante a mis amigos y familiares que siempre han estado acompañándome a lo largo de mi formación universitaria.

# Jurado asignado

Tutora:	Dra. Corina Solís Rosales
Propietario:	Dr. Efraín Rafael Chávez Lomelí
Propietario:	Dr. Juan Manuel Navarrete Tejero
Suplente:	Dr. Miguel Ángel Martínez Carrillo
Suplente:	Dr. Ghiraldo Macave Murillo Olayo

Lugar donde se realizó la investigación:

Laboratorio de Espectrometría de Masas con Aceleradores (LEMA), Instituto de  
Física, UNAM

*A mis padres que siempre me han brindado su apoyo incondicional*

# Contenido

Introducción	1
1. Antecedentes	5
1.1 Descripción del sistema	9
1.2 Zona de baja energía	10
1.2.1 Fuente de iones	10
1.2.2 Sistema de inyección	12
1.3 Acelerador	17
1.4 Zona de alta energía	19
1.4.1 Sistema de detección	22
2 Objetivos	24
2.1 Objetivo general	24
2.2 Objetivos particulares	24
2.3 Hipótesis	25
3 Materiales y métodos	26
3.1 Estándares internacionales	26
3.1.1 Fraccionamiento isotópico	28
3.2 Proceso de grafitización	30
4 Medida de $^{14}\text{C}$ en lema	35

4.1 Calibración de los parámetros de lema	35
5 Resultados y discusión	47
5.1 Corrección de la medida de $^{14}\text{C}$	47
5.2 Resultados del análisis de $^{14}\text{C}$ en estándares internacionales. OXA II.	48
5.3 Normalización de la medida de radiocarbono	59
6 Conclusiones	64
Apéndice A	66
Referencias	70
Índice de Figuras	75
Índice de Tablas	78

# INTRODUCCIÓN

El carbono, sexto elemento de la tabla periódica, es uno de los elementos más versátiles de la naturaleza; en forma pura se encuentra formando redes covalentes (grafito y diamante) o moléculas (fullerenos). La abundancia del carbono en el Universo y su versatilidad química explican su ubiquidad en la Tierra pero sobre todo el que sea el principal elemento de construcción de los organismos vivos.

Hay tres isótopos de carbono con masas atómicas distintas dependiendo del número de protones y neutrones que alberguen su núcleo: 12 para el carbono con 6 protones y 6 neutrones, 13 para el carbono que posee un neutrón extra; ambos núcleos son estables y se encuentran en la naturaleza en proporciones de 98.9% y 1.1% respectivamente. Existe un tercer isótopo, el carbono 14 ( $^{14}\text{C}$ ) que posee 8

neutrones en su núcleo y siendo este inestable decae a  $^{14}\text{N}$  por desintegración radiactiva. El radiocarbono ( $^{14}\text{C}$ ) es un isótopo “raro”, en la Tierra se produce de manera natural cuando un neutrón proveniente de los rayos cósmicos impacta sobre un núcleo del nitrógeno de la atmósfera. Existe un equilibrio entre los átomos de  $^{12}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  que incorpora un organismo a su cuerpo que se mantiene constante a lo largo de su vida. Cuando el organismo muere, la concentración de  $^{14}\text{C}$  comienza a variar ya que al ser inestable empieza a disminuir.

El tiempo de vida media del  $^{14}\text{C}$  es de 5730 años, que aunque limita su aplicación en geociencias, es lo suficientemente largo para aplicarse en estudios antropológicos. El uso de este isótopo de carbono para el fechamiento fue propuesto por Williard F. Libby y colaboradores en 1946. Libby demostró que el tiempo transcurrido desde la muerte de un organismo podría ser determinado midiendo la *actividad*<sup>1</sup> del  $^{14}\text{C}$  en los restos del organismo, método conocido como radiométrico. Como en un gramo de carbono se producen alrededor de 13.5 desintegraciones por minuto, para realizar mediciones radiométricas precisas, se requiere de muestras cuyo contenido de carbono sea de varios gramos.

Para superar la limitante debido al tamaño de muestras, en 1977 fueron desarrollados los primeros equipos que permitieron realizar mediciones directas del número de átomos de cada isótopo en una muestra. La técnica, conocida como

---

<sup>1</sup> Velocidad de desintegración de la muestra, es decir el número de desintegraciones que se producen por unidad de tiempo.

espectrometría de masas con acelerador (AMS por sus siglas en inglés *Accelerator Mass Spectrometry*) mejora sensiblemente las mediciones gracias a que los átomos de carbono en forma de iones a altas energías se aceleran dentro de un acelerador de partículas. El acelerador se acopla a equipos de espectrometría de masas, que separan los diferentes isótopos de carbono ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ ) para, finalmente, detectar y cuantificar las partículas de interés.

El método de AMS, que básicamente es un proceso de conteo, permite una mayor resolución en las medidas de concentración; los procesos son mucho más cortos (horas) y requiere una cantidad menor de material (mil veces menor). Debido a esto muchos laboratorios en todo el mundo han implementado esta técnica para determinar las medidas de las concentraciones, aunque tiene la desventaja de requerir un acelerador de partículas para el análisis y esto involucra un gasto importante de recursos económicos.

En el año de 2009 se sometió al CONACyT el proyecto de creación del Laboratorio de Espectrometría de Masas con Aceleradores (LEMA) dentro del marco de Apoyos Complementarios para el establecimiento de Laboratorios de Investigación y Desarrollos Tecnológicos. Luego de su aprobación y complementado con fondos concurrentes de la UNAM fue posible la creación en México del primer laboratorio de AMS, que inició sus operaciones en 2013. El equipo consta de un acelerador Tandatron de 1 V acoplado a dos espectrómetros de masas fabricado por la compañía holandesa High Voltage Engineering Europe. Con esta infraestructura, única en su tipo en México y Latinoamérica, es ahora posible realizar análisis de radioisótopos ligeros tales como el  $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$ , pero también de elementos

pesados como el  $^{129}\text{I}$  y los isótopos del Pu. El edificio que alberga estas instalaciones está ubicado en el Instituto de Física de la UNAM.

En este trabajo se explican los procedimientos empleados para la realización de medidas precisas del  $^{14}\text{C}$ . El primer capítulo tiene por objeto hacer una descripción general de la espectrometría de masas con aceleradores y hacer un planteamiento general del método por AMS. En el capítulo 2 se plantean los objetivos de este trabajo estudio. En los siguientes dos capítulos se describe la preparación de muestras y los procesos de optimización de los parámetros. Se presenta un capítulo con los resultados de las pruebas de aceptación del equipo y en el capítulo XX se describen las conclusiones de este trabajo.

# 1. ANTECEDENTES

La Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS), es una técnica ultra-sensitiva para el análisis isotópico de los átomos de una muestra. Los átomos, son ionizados, acelerados a altas energías y separados de acuerdo a su momento, carga y energía. Una vez separados pueden ser identificados por su masa, número atómico y contado individualmente.

El origen de esta técnica se remonta a la aparición de los primeros ciclotrones, que aprovecha la propiedad del movimiento de una partícula cargada influida por un campo magnético perpendicular; estas partículas describen trayectorias en función del radio de curvatura  $\rho$ .

$$\rho = \frac{\sqrt{2 \cdot M \cdot E}}{q \cdot B}$$

Siendo B el campo magnético, M la masa de la partícula, E su energía y q la carga de la misma. La diferencia entre los radios se aprovecha para separar iones con la misma carga y energía pero con distinta masa. La introducción de los deflectores capaces de separar iones con energía o velocidades diferentes aplicando diferentes tipos de campos hacen posible determinar otras magnitudes cinemáticas de las partículas que aporten datos para su identificación [1]. Los deflectores usados tradicionalmente para la aplicación de estos campos son: [2]

#### Deflector magnético

Selecciona las partículas en función de su rigidez magnética ( $\vec{B} \cdot \rho$ ), lo que se traduce en una selección del momento lineal de las mismas,  $\vec{\rho}$ . Suele emplearse de la siguiente forma:

$$\vec{B} \cdot \rho = \frac{\sqrt{2ME}}{q} \rightarrow \frac{B^2 \rho^2}{2} = \frac{ME}{q^2}$$

#### Deflectores electrostáticos

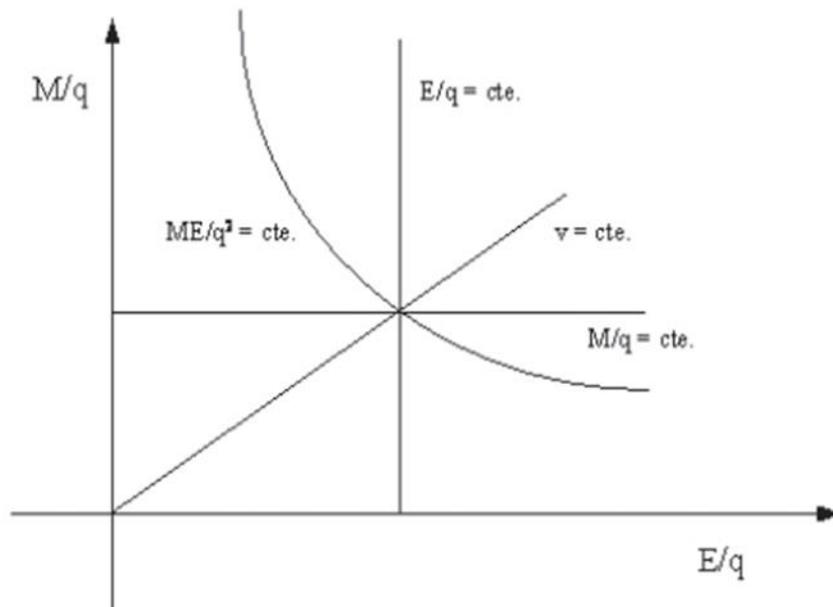
En él se seleccionan las partículas según su rigidez eléctrica ( $\vec{\varepsilon} \cdot \vec{\rho}$ ). Si la fuerza centrífuga se iguala a la fuerza eléctrica se tiene  $\frac{mv^2}{\rho} = \vec{\varepsilon} \cdot \vec{\rho}$  y de aquí se obtiene la expresión:

$$\vec{\varepsilon} \cdot \vec{\rho} = \frac{2E}{q}$$

Siendo  $\varepsilon$  el campo eléctrico.

Mediante la aplicación adecuada de estos filtros electromagnéticos, es posible seleccionar partículas con unos valores concreto momento y energía  $\left(\frac{E}{q}, \frac{M}{q}\right)$ . Esto

se puede observar haciendo una representación en el espacio fase asociado a este par de variables.



**Figura 1.1** Espacio de fase  $\left(\frac{E}{q}, \frac{M}{q}\right)$

El punto de corte en la Figura. 1.1 determinará la combinación de valores de energía, masa y carga que queremos seleccionar para que los iones con unas determinadas propiedades cinemáticas lleguen al detector final<sup>2</sup>. Sin embargo este punto de corte está sujeto a la resolución de los analizadores, lo que provoca que posean cierto grosor y no posea dimensión nula. Además, la sensibilidad de la técnica para detectar determinados tipos de partículas se ve perjudicada por la aparición de fuentes de fondo tales como iones con los mismos valores de  $\left(\frac{E}{q}, \frac{M}{q}\right)$

---

<sup>2</sup> A este proceso se conoce como Espectrometría de masas

que el isótopo a analizar, moléculas o isobaros con la misma masa que el isótopo buscado o procesos de dispersión o cambio de carga.

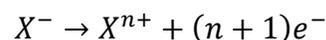
Por estos motivos la técnica de AMS toma estos filtros tradicionales y agrega la posibilidad de trabajar con altas energías con ayuda de un acelerador, generalmente tipo Tándem Van de Graaf, lo que permite reducir el fondo molecular dentro del acelerador mediante el proceso de *stripping* y alcanzar energías que permitan aprovechar nuevas propiedades cinemáticas de las partículas para ser medidas en detectores nucleares.

Cuando los componentes del haz objeto de análisis, extraídos de la fuente de iones en forma aniónica  $X^-$ , supera los distintos filtros cinemáticos  $\left(\frac{E}{q}, \frac{M}{q}\right)$ , penetran en el acelerador y se ven atraídos por su potencial positivo  $V_t$ , adquiriendo una energía dada por:

$$E(eV) = e(V_f + V_t)$$

Donde  $e$  es la carga del electrón y  $V_f$  es el potencial eléctrico de la extracción de la fuente de iones, expresado en voltios.

Una vez que los iones entran en el acelerador sufren procesos de intercambio de carga y ven modificada su polaridad  $X^{n+}$  al interaccionar con un determinado material, proceso de *stripping*.



En este punto el haz positivo resultante se ve repelido por el potencial de la terminal, de forma que a la salida del acelerador la componente de carga  $n=q$  tendrá asociada una energía dada por la expresión.

$$E(eV) = V_f + V_t + qV_t = V_f + (1 + q)V_t$$

De esta forma la selección final de las masas se realiza entre los componentes del haz en un estado de carga concreto combinando deflectores magnéticos y un detector de partículas. Si además añadimos un deflector electrostático, estamos seleccionando el estado de carga ya que su rigidez eléctrica pasa a depender explícitamente de ella según la siguiente ecuación.

$$\varepsilon\rho = \frac{E}{q} = \left(1 + \frac{1}{q}\right)V_t + \frac{V_f}{q}$$

Otra de las mejoras de introducir altas energías es la posibilidad de contabilizar las partículas que llegan al final del sistema mediante detectores nucleares, de forma que podamos distinguir aquellas que no son del radionúclido de interés pero que han superado todos los filtros cinemáticos. Las dos principales características que se usan para la identificación de las partículas son su energía y su poder de frenado.

### *1.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA*

Podemos describir mejor el sistema AMS dividiéndolo en tres partes: zona de baja energía, acelerador y zona de alta energía.

#### a) ZONA DE BAJA ENERGÍA

Está formada por la Fuente de Iones, donde se insertan las muestras a analizar y se generan los iones que componen el haz motivo de estudio, y el Sistema de Inyección, compuesto por un conjunto de elementos cuyo objetivo es realizar una primera selección de masas y transportar el haz hasta la entrada del acelerador.

#### b) ACELERADOR



El reservorio de Cs es calentado hasta alcanzar la temperatura de vaporización de este elemento de modo que adherido a la superficie de un ionizador a altas temperaturas. Como el Cs es el elemento con el primer potencial de ionización más bajo, los átomos del elemento en el vapor son ionizados y, por la diferencia de potencial entre el ionizador y la muestra, se forma un haz de iones de  $\text{Cs}^+$  que incide sobre el material a analizar. Aquí es donde se produce el proceso de *sputtering*, que da lugar a la extracción de un haz de iones negativos intensos de diversos elementos con estado de carga  $X^-$ . Durante este proceso se forma una monocapa de Cs sobre toda la superficie, la cual disminuye la función de trabajo y facilita la extracción de iones negativos. Finalmente el electrodo de extracción, gracias a su geometría, acelera y focaliza los iones negativos procedentes de la muestra que componen el haz de salida.

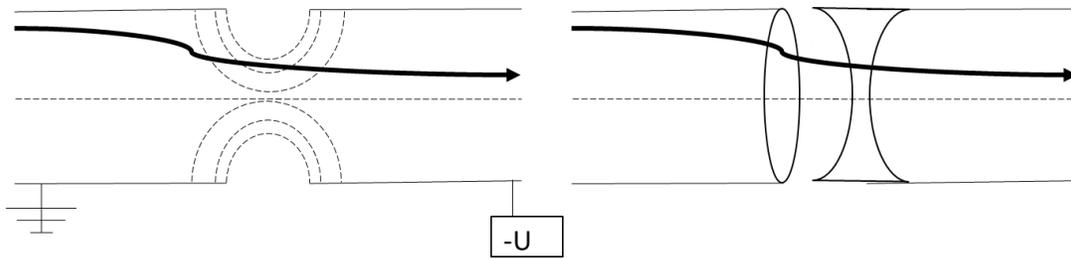
Durante el proceso de *sputtering* gran parte de las partículas eyectadas son emitidas como átomos o moléculas neutras, y solamente una pequeña parte interacciona con las capas más externas, acepta un electrón y abandona la la superficie con estado de carga -1. Este electrón es captado con mayor probabilidad por los átomos más rápidos [3], por eso el rendimiento se ve influido por la masa del ión para una misma energía. Durante este proceso ocurren fenómenos tales como el fraccionamiento de masas [4] y la aparición de colas de alta energía.

Es importante señalar que, bajo determinadas condiciones es necesario usar iones moleculares para obtener suficiente intensidad o ayudar en la eliminación del isóbaro. Además el empleo de iones moleculares evita la formación de las colas de alta energía ya que las moléculas de alta energía se disocian.

### 1.2.2 SISTEMA DE INYECCIÓN

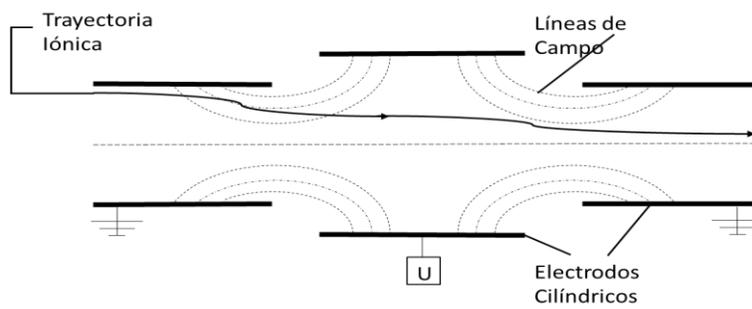
Este comprende los distintos elementos existentes entre la fuente de iones y el acelerador. Sus principales objetivos son la de permitir un transporte eficiente del haz y realizar la primera selección de los iones de interés.

Los primeros estudios que se realizaron en tubos de rayos X y microscopios electrónicos indicaron que los electrodos con simetría cilíndrica tenían propiedades *lenticulares*. El tipo más común de *lente electrostática* es el efecto producido por el espacio libre entre dos cilindros a distinto potencial [5]. Esta *lente electrostática* tiene un efecto análogo al de una lente óptica, convergente y otra divergente. La deflexión sufrida por una partícula es proporcional a la distancia al eje óptico, los iones siempre sufre una mayor deflexión en la zona convergente que en la zona divergente, con lo que el efecto es siempre el de una lente convergente, independientemente de que cilindro venga primero. Sin embargo, el efecto puede ser acelerar o frenar la partícula, en el caso de la lente aceleradora, el efecto de los campos cuando la partícula se acerca a la separación entre los cilindros es acercar la partícula al eje. Una vez entra en el segundo cilindro, los campos tienden a alejarla del eje, pero ya son ligeramente más débiles que al principio, con lo que el efecto neto es focalizante.



**Figura 1.3 Lente electrostática y análogo óptico**

Una de las lentes usadas en el LEMA se encuentra entre la Fuente de Iones y el Deflector Electrostático (ESA), esta consiste en un sistema de tres cilindros en los que el potencial se aplica solo al central. Este sistema es conocido como Lente Einzel. [6]



**Figura 1.4 Lente Einzel**

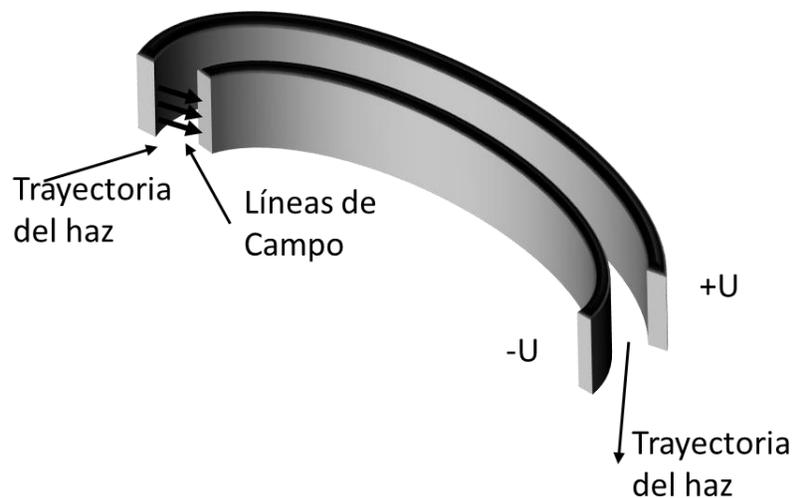
Este tipo de lente no altera la energía del haz, también mantiene las propiedades focalizantes, fundamentales para AMS.

Tras la extracción de los iones de la fuente y la primera focalización con una Lente Einzel, estos son analizados por un ESA, en donde son separados por su carga y energía, permitiendo de esta forma la primera selección de iones. Este deflector es

de tipo esférico con dos placas paralelas conectadas, cada una, a una fuente de tensión, lo que garantiza la focalización tanto en la dirección horizontal como vertical [7]. Un ion que penetre en el campo entre ambas placas deberá tener una energía dada por la ecuación:

$$E = \frac{qU}{d} (r_1 r_2)^{1/2}$$

Siendo U el potencial al que están sometidas las placas,  $d = r_1 - r_2$  y  $(r_1, r_2)$  los radios de las mismas.



**Figura 1.5 Deflector electrostático esférico**

Posteriormente el haz es pasado por un tubo focalizante en donde no solo hay otra Lente Einzel, también es focalizado por:

- Y-Steerer. Consiste en dos pares de electrodos planos entre los que puede aplicarse una cierta diferencia de potencial, su función consiste en desviar el

haz en el plano vertical para que su trayectoria coincida con el centro del tubo de conducción, de forma que se optimice la transmisión.

- Aperturas. Estas controlan el tamaño del haz, permitiendo solo el paso de aquellas partes de la sección con un diámetro menor a un cierto valor

Estos procesos permiten que la inyección del haz en el Deflector Magnético sea de forma óptima y focalizada. En este deflector se efectúa la separación de iones que tengan exactamente el mismo momento que el isótopo seleccionado, o lo que es igual, aquellos que cumplen  $EM/q^2 = \text{cte}$ , donde  $M$  es la masa del isótopo seleccionado. Como todos los iones son acelerados en la fuente por el mismo campo eléctrico, en el ESA, la misma energía, equivale a elegir un valor determinado para la masa. De esta forma se eliminan iones cuya masa no coincida con la del núcleo interés.

Otro aspecto importante a considerar en este sistema de AMS es el proceso de medida, el cual se detallara más adelante. En AMS no tiene sentido dar como resultado final la cantidad de corriente o el número de cuentas del isótopo problema, ya que el sistema está sometido a una serie de parámetros que pueden fluctuar a corto o largo plazo y, por tanto, producir una variación de la misma. Dado que estas fluctuaciones no son controlables, hay que recurrir a una forma alternativa de recuperar información que suministra el sistema. La solución se obtiene mediante la normalización de la corriente del isótopo problema de masa  $M'$  con la del isótopo estable de masa  $M$ , medidos ambos en las mismas condiciones. De esta forma las fluctuaciones a corto plazo afectaran por igual a ambas corrientes [8].

Durante el proceso de medida, todos los elementos se sintonizan para que sea el isótopo problema sea el que circule a lo largo de toda la línea y llegue finalmente al detector. Si bien el Deflector Magnético está sintonizado para que pase el isótopo problema, también será atravesado por el isótopo estable, de masa y energía próximas, pero saldrá con una trayectoria distinta, de modo que su corriente podría ser medida con una cámara de Faraday. La inyección alterna de ambos isótopos se realiza en este primer deflector magnético. Aunque esto podría realizarse cambiando el campo magnético del imán, los fenómenos de histéresis ralentizaran el proceso y no se podrá hacer una cuantificación cuasi-simultánea de ambos isótopos. Como solución se somete a uno de los isótopos a un potencial adicional dentro del sector magnético, de modo que se adquiere, o se pierde una energía adicional que se pierde, o se gana, a la salida del mismo y permite igualar los valores de rigidez magnética para ambos, esto es:

$$(V_0 + \Delta V) \cdot M = V_0 \cdot M'$$

Donde  $V_0$  es el potencial que adquieren los iones en la fuente,  $M'$  la masa del isótopo problema y  $M$  la masa del isótopo estable. El potencial adicional suministrado se representa mediante  $\Delta V$ .

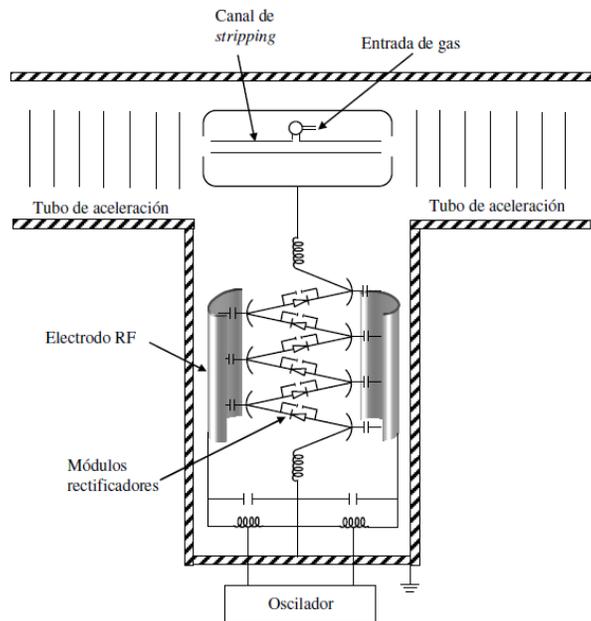
De esta manera, si los parámetros del imán están sintonizados para que pase el isótopo problema, con la aplicación de este potencial  $\Delta V$  se consigue que los iones del isótopo mayoritario simulen la trayectoria de los anteriores durante un cierto tiempo y que sean inyectados en el acelerador. Una vez en la zona de alta energía la corriente transmitida será medida en una cámara de Faraday.

La inyección de la componente mayoritaria en el acelerador podría provocar sobrecargas en la terminal, lo que conlleva a que este tipo de medidas aplicando la inyección secuencial se realice en pulsos de muy corta duración, con el objetivo de que la capacitancia del acelerador sea suficiente para evitar la bajada de voltaje problemática [9]. Los tiempos deben oscilar entre los 100µs y 1 ms para haces de iones negativos en el rango de 10 a 100 µA y el valor total de corrientes de carga puede alcanzar valores entre los 100 µA y 1 mA. Para la deducción de estos tiempos se ha tomado como valor típico de la capacitancia del terminal 100pF, considerando una variación de voltaje por debajo de 1KV. La relación empleada es [10]:

$$\Delta V = I \frac{\Delta t}{C}$$

### 1.3 ACELERADOR

Los aceleradores tándem son los que comúnmente se usan en AMS. Pertenecen a la familia de los aceleradores electrostáticos, donde las partículas son aceleradas por un campo eléctrico estático. En la zona de la terminal es donde tiene lugar el proceso de *stripping*, por el cual los iones negativos inyectados pierden parte de sus electrones sufriendo un cambio de carga y siendo, de esta forma, acelerados una segunda fase. El diseño del Tandetrón usado en el Lema es de tipo Cockroft-Walton. [11] (Figura 1.6)



**Figura 1.6 Esquema de un acelerador tipo Tandetrón [12]**

En este modelo el campo eléctrico permanece constante en el interior de los tubos de aceleración gracias a una serie de resistencias en serie que conectan la entrada y salida de los mismos.

La energía de trabajo en AMS está en el rango de los MeV, lo que obliga a generar potenciales en la terminal de orden de MV. Para aislar el acelerador del medio externo se monta en un tanque que se rellena de un gas aislante. Normalmente se emplea hexafluoruro de azufre ( $\text{SF}_6$ ), a 2mbar de modo que se evite la ruptura dieléctrica del medio.

El proceso de *stripping* tiene lugar en la terminal del acelerador, dentro del canal del mismo nombre y consiste en pasar el haz a través de un conducto relleno con gas (normalmente Ar,  $\text{O}_2$  o  $\text{CO}_2$ ). En este se produce una serie de reacciones de

intercambio de carga, que originan una pérdida de carga de los iones que componen el haz y como consecuencias estas adquirirán una carga positiva. Otro factor a tener en cuenta es la ruptura de moléculas que proporciona este proceso y que es imprescindible para la supresión del fondo molecular o para obtener el ion deseado en el caso de inyectar iones moleculares dentro del acelerador. Se sabe que las moléculas no sobreviven a estados de carga por encima de 3+ [13] y trabajando en AMS de alta energía pueden alcanzarse fácilmente estos valores superiores.

La distribución de estados de carga de un haz iónico atravesando un material blanco fluctúa como resultado de posibles sucesos de captura o pérdida de electrones. La probabilidad de que el proyectil cambie su estado de carga de  $q$  a  $q'$  en una colisión simple viene dado por la sección eficaz de cambio de carga  $\sigma_{qq'}$ . La fracción de iones  $\psi_{q'}$  que se encuentran en un estado de carga  $q'$  tras atravesar un medio de espesor  $x$  vendrá dado por un sistema de ecuaciones diferenciales lineales [14]

$$\frac{d\psi_{q'}(x)}{dx} = \sum_{q \neq q'} (\sigma_{qq'} \psi_q(x) - \sigma_{q'q} \psi_{q'}(x))$$

#### 1.4 ZONA DE ALTA ENERGÍA

Debido a que el haz, por los procesos que se dan en el stripper, sale del Tandetrón con un diámetro y una dispersión angular relativamente grandes se sitúa una lente cuadrupolar. Estos lentes electrostáticos funcionan aplicando sobre los electrodos gradientes alternos  $\mp U$ , de forma que, si la distancia mínima entre electrodos es  $2d$ , el potencial en el interior viene dado por [15].

$$V(x, y) = \frac{U}{d^2} (x^2 - y^2)$$

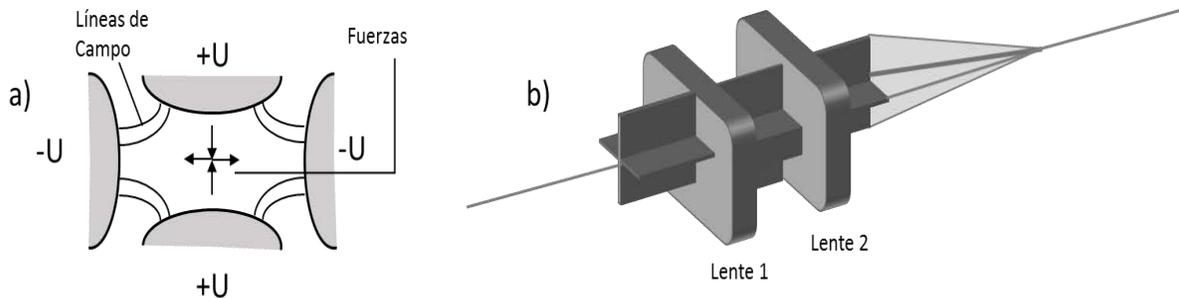
De esta forma, las componentes del campo vienen dadas por:

$$E_x(x, y) = -\frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{2U}{d^2}x = -g_E x$$

$$E_y(x, y) = -\frac{\partial V}{\partial y} = \frac{2U}{d^2}y = g_E y$$

$$E_z(x, y) = 0$$

Con lo que se comprueba que el campo crece linealmente en el eje con la distancia al centro. Además, no se ejerce ninguna fuerza en la dirección del haz, por lo cual no altera su energía. Sin embargo, el cuadrupolo es focalizante en una dirección y desfocalizante en la otra. Para conseguir un efecto neto focalizante se hace pasar el haz por otro cuadrupolo con los gradientes inversos.



**Figura 1.7 Cuadrupolo**

El esquema es análogo a hacer pasar un haz de luz por una lente convergente y una divergente. Por otra parte, las lentes cuadrupolares electrostáticas focalizan el haz independientemente de la masa de las partículas. Solo son dispersivas respecto a la energía.

Al igual que en la zona de baja energía, el tipo de análisis esencial en esta zona es el de la masa de los iones, para lo cual se usan deflectores magnéticos. Sin embargo, para evitar posibles indeterminaciones en  $EM/q^2$  procedentes de fragmentos moleculares, se hace un doble análisis, disponiendo inmediatamente de un deflector magnético acompañado de un ESA.

Sin embargo entre estos dos deflectores se hace el análisis de los isótopos estables, como las trayectorias saliendo del deflector magnético de alta energía son diferentes se colocan cámaras de Faraday para detectar estos isótopos, indispensables para el análisis en AMS.

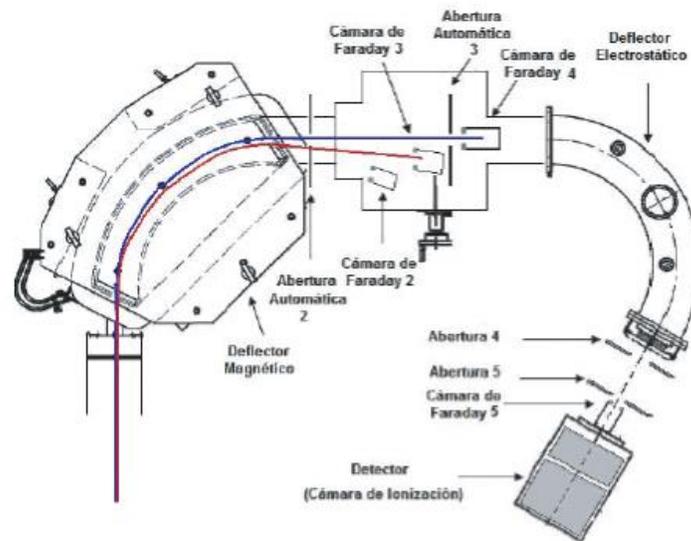


Figura 1.8 Esquema de la zona de alta energía

#### 1.4.1 SISTEMA DE DETECCIÓN

Para llevar a cabo la discriminación final de los iones de interés frente a los elementos de fondo que hayan pasado todos los filtros previos se utilizan detectores que miden distintas propiedades físicas de las partículas.

El detector que se usó es un detector de gas. Los iones incidentes producen una ionización de las moléculas de un gas cuando lo atraviesan a alta velocidad. Mediante la aplicación de un campo eléctrico es posible recolectar la carga producida, que debe ser proporcional a la energía depositada por el ion.

Dentro del detector de gas se utiliza una Cámara de Ionización. En ellas, la magnitud del campo eléctrico aplicado es tal que los electrones e iones producidos por la ionización no tienen energía suficiente para producir a su vez otras ionizaciones (Avalancha Townsend), de forma que el número total de pares ion-electrón producidos es directamente igual a la energía depositada por el ion dividida por la energía necesaria para producir un par, que suele estar entre los 20 y 30 eV, dependiendo del gas, produciéndose un frenado de la partícula a lo largo de su interacción con él. Los electrones liberados serán acelerados por el campo eléctrico hacia las placas anódicas, donde su señal será amplificada y procesada.

Mediante la sección de la placa anódica en dos o más partes se obtiene información de la energía depositada por la partícula a lo largo del volumen activo del detector. Este tipo de cámaras de ionización mutianódicas son especialmente útiles a la hora de separar el isótopo problema de algún posible interferente ya que diferirán en su energía depositada en un determinado rango del volumen del detector.

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi}{m_e c^2} \cdot \frac{n z^2}{\beta^2} \cdot \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \right)^2 \cdot \left[ \ln \left( \frac{2m_e c^2 \beta^2}{I \cdot (1 - \beta^2)} \right) - \beta^2 \right]$$

Donde  $c$  es la velocidad de la luz,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío,  $\beta = v/c$ ,  $m_e$  la masa del electrón, y la densidad electrónica del material  $n$  :

$$n = \frac{N_A \cdot Z \cdot \rho}{M_u}$$

Siendo  $Z$  el número atómico,  $N_A$  la constante de Avogadro y  $M_u$  la constante de masa molar.

Dado que el poder de frenado depende directamente del número atómico  $Z$  es posible considerar este detector como el último filtro del sistema.

Como se mencionó en la zona de alta energía se colocan cámaras de Faraday para detectar el isótopo estable, ya que no se puede emplear detectores de gas por el apilamiento de pulsos y efectos de tiempo muerto dadas las elevadas tasas de recuento que, además de falsear la medida, podrían dañar el detector. El diseño de estas cámaras consiste, básicamente, en un tubo metálico cilíndrico lo suficientemente grueso para frenar el haz que se encuentra conectado a un integrador de corriente. A la entrada de la cámara se coloca un electrodo anular a potencial negativo, con el objetivo de evitar la salida de electrones generados durante el frenado del haz así como la entrada de electrones externos, hechos que falsearían la medida de las corrientes.

## 2 OBJETIVOS

### *2.1 OBJETIVO GENERAL*

Estudiar los fundamentos de la detección de los isotopos  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  con el separador isotópico del nuevo sistema de AMS instalado en el IFUNAM

### *2.2 OBJETIVOS PARTICULARES*

- a) Establecer los protocolos de preparación de grafito utilizando el material de referencia internacional OXA II mediante la combustión y grafitización en línea en el equipo automatizado AGE III.
- b) Obtener grafito a partir de blancos (desprovistos de  $^{14}\text{C}$ ) para determinar el ruido de fondo.

- c) Establecer las condiciones de operación del sistema sintonizando los diferentes componentes del sistema AMS para una óptima transmisión y detección del haz que permitan las medidas de  $^{14}\text{C}$  de alta precisión.
- d) Realizar las pruebas de aceptación del sistema AMS.
- e) Elaborar un documento que sirva de referencia para los usuarios del equipo de AMS.

### *2.3 HIPÓTESIS*

La optimización de las condiciones de operación del separador isotópico permitirá reproducir los valores certificados de los materiales de referencia internacionales, demostrando así la capacidad del sistema para efectuar medidas de alta precisión.

# 3 MATERIALES Y MÉTODOS

Para someter las muestras a la técnica de AMS, es necesario un proceso previo, el cual consiste en separar el Carbono total de la muestra de los demás elementos presentes en la misma. De esta forma la muestra grafitizada puede ser analizada en AMS y determinar su radioactividad residual.

## *3.1 ESTÁNDARES INTERNACIONALES*

Para determinar la radioactividad residual es necesario comparar esta actividad con un estándar moderno y un blanco cuya actividad sea conocida.

- Estándar moderno

El principal estándar moderno de radiocarbono es el ácido oxálico (OXAI,  $C_2H_2O_4$ ). Con una designación N.I.S.T SRM -4990 B denominado HOx1. El ácido oxálico de 1950 representa el 95% de la actividad del estándar absoluto

de radiocarbono que es una madera de 1980. Esta madera fue elegida como standard de radiocarbono ya que estaba creciendo antes de los efectos de los combustibles fósiles durante la revolución industrial. Esta actividad es corregida por la desintegración radioactiva de 1950. De esta forma se considera que el año de 1950 es el año 0BP (*before present*) por convención en datación de radiocarbono.

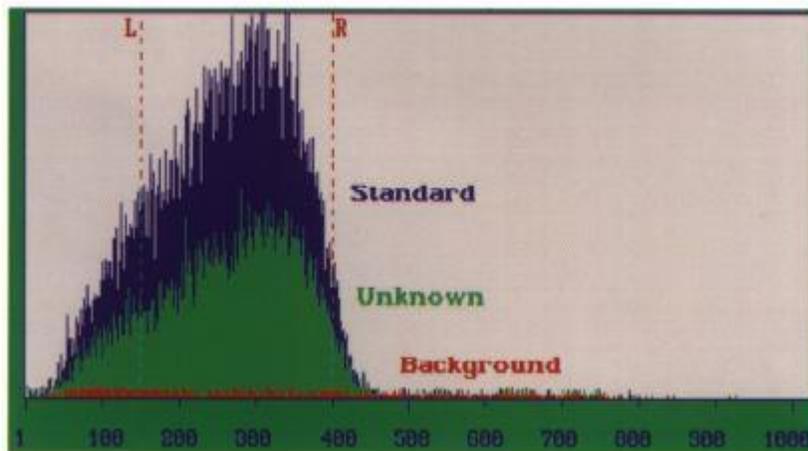
Sin embargo este ácido oxálico ya no está disponible comercialmente, por lo que se preparó otro estándar cuando este empezó a escasear. El ácido oxálico II OXaII (HOx 2, N.I.S.T- SRM 4990 C) se realizó a partir de un cultivo de remolacha de 1977. En la década de 1980 un grupo de 12 laboratorios mide la relación entre estos dos estándares y determina que la actividad del OXaII es de  $1.2933 \pm 0.001$  del OXaI

- Blanco

Es de vital importancia para un laboratorio de radiocarbono conocer la contribución de la actividad de una muestra no radioactiva. Ya que esta actividad es adicional y se debe quitar de los cálculos. Con el fin de fijar las cuentas ocasionados por el fondo y evaluar los límites de detección de la técnica, estos blancos son medidos en las mismas condiciones que las muestras normales. Estos blancos por lo general consisten en muestras geológicas de edad infinita, como el carbón mineral, lignito, piedra caliza, carbonatos antiguos, mármol o madera de pantano (swamp Wood). Con la medida de la actividad de estos blancos, la radioactividad presente en una

muestra de edad desconocida puede ser usada para encontrar y deducir su edad.

Los blancos utilizados en este trabajo consistieron de muestras de grafito comercial (Alfae Aesar) y de carbón fósil (Pukahontas) proveniente de Brasil y suministrado por el Laboratorio Nacional de Argon, en los Estados Unidos.



**Figura 3.1** Grafica comparativa de la radioactividad de una muestra (Área verde), un estándar moderno (Área azul) y un blanco (Área roja) derivados de la desintegración beta. La escala se representa en el Log E (Energía).

### 3.1.1 FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO

El fraccionamiento isotópico del carbono es un proceso que ocurre durante las reacciones químicas y físicas, este efecto debe tenerse en cuenta en la mayoría de las mediciones de radiocarbono. El efecto de este fraccionamiento es una separación parcial de los diferentes isótopos que resulta en el enriquecimiento de un isótopo con relación al otro. En las reacciones químicas esta diferencia puede ocasionar ligeras diferencias entre las constantes de equilibrio para una reacción química particular.

La evaporación, condensación y difusión térmica pueden ocasionar fraccionamientos significativos. El fraccionamiento en el ciclo del carbono se produce cuando el carbono se transfiere de una parte del ecosistema a otro, como por ejemplo, cuando el CO<sub>2</sub> es absorbido por las hojas de los árboles y en las plantas durante el proceso de fotosíntesis, relativamente se absorbe más <sup>12</sup>C que <sup>13</sup>C y <sup>13</sup>C que <sup>14</sup>C. En comparación con el <sup>13</sup>C, <sup>12</sup>C.

La evaporación, la condensación y la difusión térmica también pueden resultar en el fraccionamiento significativo. En el ciclo del carbono isotópico fraccionamiento se produce cuando el carbono se transfiere de una parte del ecosistema a otro. Como ejemplo, cuando el CO<sub>2</sub> es absorbido por las hojas de los árboles y en las plantas durante el proceso de fotosíntesis, relativamente más <sup>12</sup>C se absorbe de <sup>13</sup>C, y <sup>13</sup>C se absorbe a un grado superior a <sup>14</sup>C. Esto también significa que la actividad específica de carbono en, por ejemplo una hoja es menor que la actividad específica de CO<sub>2</sub> atmosférico. El fraccionamiento también puede ocurrir en el laboratorio como en la combustión incompleta o reducción. [16]

De acuerdo a la recomendación de con Stuiver y Polach (1977) todos los laboratorios deben reportar sus resultados, ya sea directamente relacionados con el ácido oxálico o utilizando un sub-estándar que esté relacionado con el directamente. Por estas razones es de suma importancia calibrar estos estándares y así poder determinar una buena medida de radiocarbono en las muestras a analizar.

### 3.2 PROCESO DE GRAFITIZACIÓN

Para el análisis de los isotopos de carbono por AMS, las muestras tienen que ser de carbono puro, es decir grafito. La muestra son quemadas para producir CO<sub>2</sub> y luego reducida para obtener el grafito puro.

En el equipo automatizado de grafitización AGE III, este proceso previo se divide en dos, la primera parte se lleva a cabo en un analizador elemental en el cual se lleva a cabo la combustión de la muestra para separar los gases de reacción, en este caso el CO y CO<sub>2</sub>.

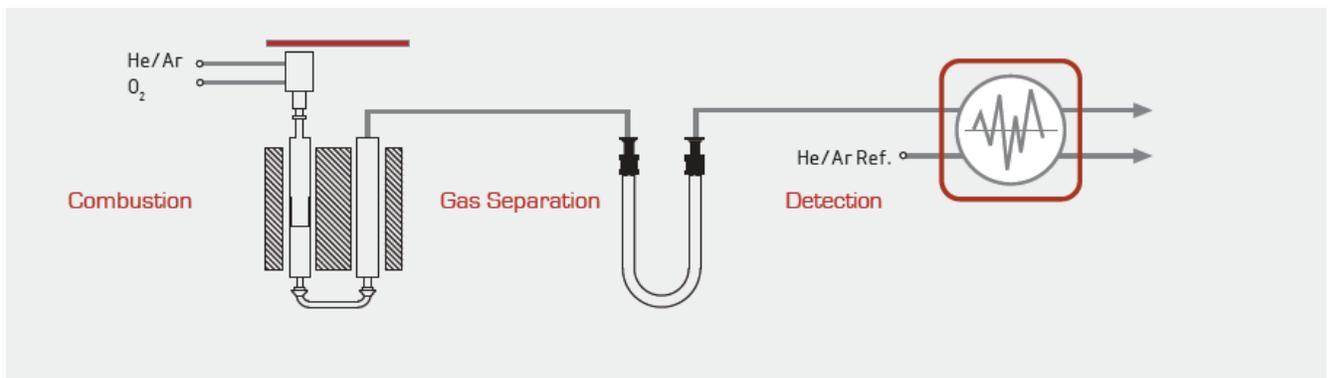
Las muestras son pesadas y depositadas dentro del analizador elemental (Figura 3.2), en el que cada muestra es depositada dentro de un crisol de combustión donde es quemada a 950°C y posteriormente es acarreado por un gas inerte He. Subsecuentemente esta mezcla de gases es inyectada en un tubo de reducción donde se hace el análisis de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub> junto con el gas He y alternativamente Ar como acarreadores.



**Figura 3.2 Analizador Elemental, Vario Micro Cube**

Esta mezcla de gases es finalmente separada en sus componentes en una columna TPD (*Temperature Programmed Desorption*) y pasados por un termistor para medir su conductividad térmica en un detector de termoconductividad (TCD).

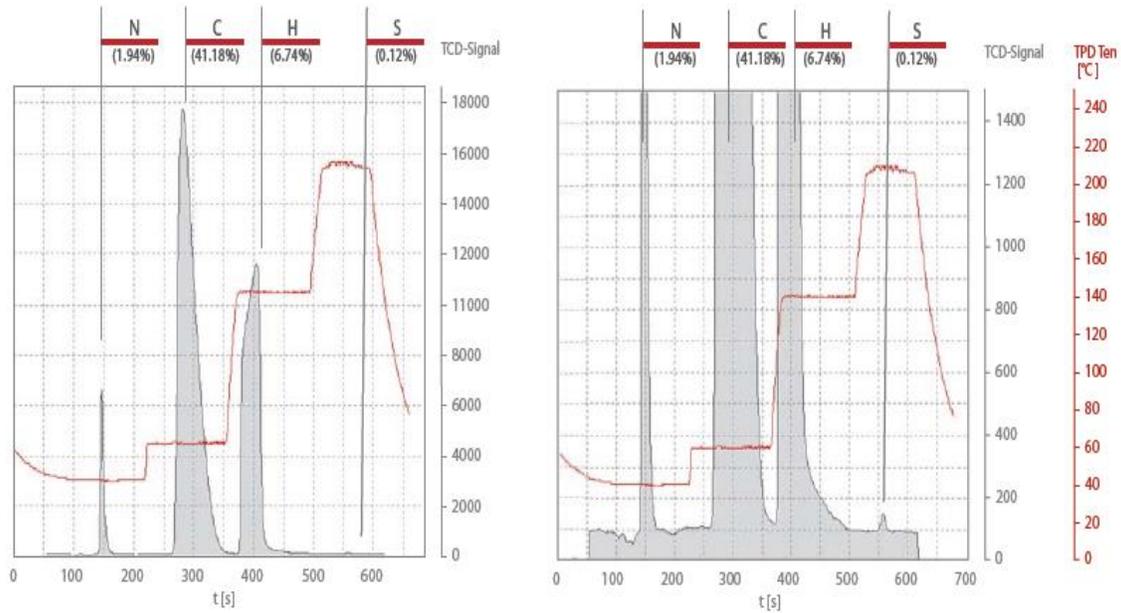
EL flujo de los gases dentro de estas cámaras está totalmente controlado, dando condiciones de presión muy estables para determinar las concentraciones molares de la muestra.



**Figura 3.3 Esquema del analizador elemental**

Dentro de los tubos de separación donde el N<sub>2</sub> fluye libremente y los gases CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub> son absorbidos dentro de la columna. Esto nos permite la primera detección del flujo de N<sub>2</sub>. Posteriormente la columna incrementa su temperatura rápidamente a 60°C para liberar CO<sub>2</sub>, a 100°C libera el H<sub>2</sub>O y finalmente a 200°C libera el SO<sub>2</sub>. Cada uno de estos 4 pasos es detectado en el TCD (Figura 3.4).

### Peak graphic - wheat flour (5 mg)



**Figura 3.4 Separación y detección de los gases**

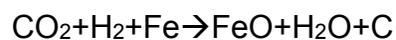
Una vez separado el CO<sub>2</sub> del resto de los gases este es inyectado al equipo de grafitización AGE3 (Figura 3.5). Donde el CO<sub>2</sub> es atrapado en una trampa de zeolita y posteriormente inyectado a cada uno de los reactores en condición de vacío. Estos reactores están previamente acondicionados con una masa de Fe reducido.



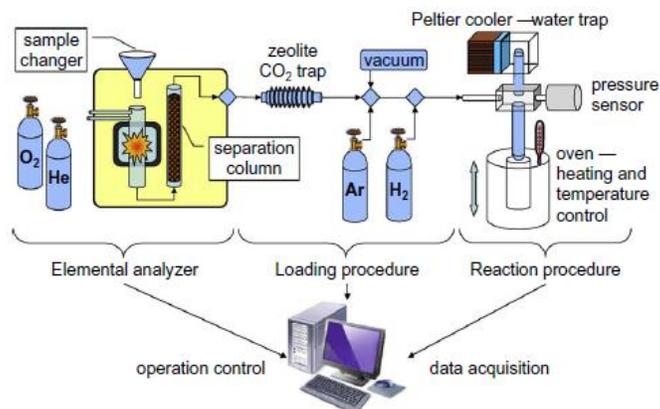
**Figura 3.5 Equipo de grafitización automatizado AGE 3**

Ya que los reactores tienen un volumen determinado de CO<sub>2</sub> el sistema inyecta otro volumen de H<sub>2</sub> que servirá como catalizador durante la reacción. Entre cada proceso de inyección de CO<sub>2</sub> dentro de los reactores la trampa de zeolita es regenerada y limpiada mediante la aplicación de Ar y calor, esto servirá para eliminar los efectos de memoria que el sistema pueda tener entre muestras.

Posteriormente en las cámaras de reacción los hornos suben a una temperatura de 580°C y el proceso de grafitización se efectúa según la siguiente reacción:

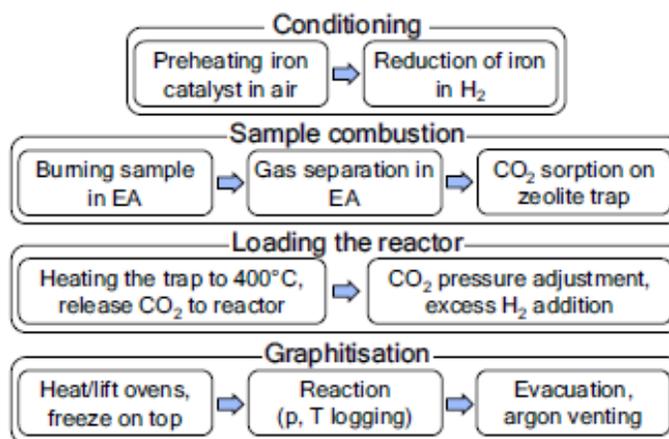


El Fe también aumenta la corriente en el separador isotópico.



**Figura 3.6 Esquema operacional de la línea de grafitización**

El agua que se genera durante el proceso Redox es atrapada en enfriadores tipo Peltier colocados en la parte superior de los reactores. Lo que nos da finalmente una especie de pastilla de FeO y C en estado de grafito que es prensada en un cátodo de aluminio y posteriormente se colocada en el carrusel de la fuente de iones [17]. (Figura 3.7)



**Figura 3.7 Procedimiento de grafitización**

# 4 MEDIDA DE $^{14}\text{C}$ EN LEMA

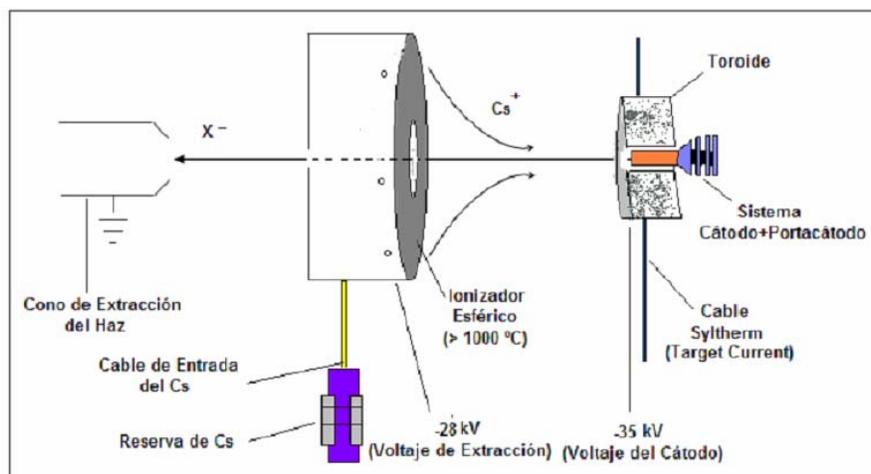
En el año 2013 el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM) adquirió un sistema compacto de AMS de 1MV de tensión de terminal desarrollado por la empresa High Voltage Engineering (Amersfoort, Holanda). El sistema esta principalmente diseñado para el análisis de radioisótopos ligeros como el berilio, carbono y aluminio, pero también está capacitado para proporcionar medidas de iones pesados como el yodo y el plutonio.

## *4.1 CALIBRACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LEMA*

La fuente de iones del sistema LEMA, modelo SO-110, es capaz de producir iones tanto de muestras sólidas como gaseosas ( $\text{CO}_2$ ). Para obtener la menor contaminación posible de la muestra, éstas se encuentran almacenadas en un

carrusel, que consta de cincuenta posiciones, donde se colocan las muestras. Las muestras son introducidas en un cátodo metálico de acero inoxidable o cobre que es enroscado a otra pieza metálica de acero llamada portacátodos, cuya misión es permitir la sujeción del cátodo a la rueda y favorecer la conducción térmica y eléctrica. Las dos piezas unidas son insertadas dentro de los huecos de la rueda del carrusel. Esta rueda está conectada a un sistema mecánico que le permite rotar y trasladarse para colocar la muestra a analizar en la línea con un émbolo que la introduce dentro de la fuente de iones propiamente dicha.

Esta fuente está formada por una reserva de Cs y su sistema de calentamiento, un sistema de enfriado rápido por aire, el ionizador esférico y un toroide metálico que rodea al cátodo. Finalmente ajustando el haz a la óptica de los siguientes elementos del sistema, se sitúa una lente electromagnética, el cono de extracción.



**Figura 4.1 Esquema de la fuente de iones**

El funcionamiento de la fuente de iones es el siguiente. Inicialmente el Cs ha de dirigirse desde la reserva hasta el ionizador. Para ello aumentamos la temperatura

de la reserva hasta un intervalo de 90-110°, de forma que el Cs, líquido en la reserva, pase a estado vapor y así guiarlo por el interior de un tubo que le conduce a la superficie del ionizador. Por el ionizador, hacemos pasar una corriente de unos 17.9A, lo que provoca que éste adquiera una temperatura de unos 1100°C, lo que conlleva que cuando el Cs alcance el ionizador, este se ionice por termo ionización adquiriendo carga positiva (Cs<sup>+</sup>). Tanto el ionizador como el toroide que soporta al cátodo con la muestra, se encuentran a tensiones negativas, de -27.72 kV para el ionizador, denominado voltaje de extracción, y de -35 kV para el toroide, denominado voltaje del cátodo. Ello provoca que el Cs<sup>+</sup> se dirija hacia la posición de la muestra chocando con esta y provocando el proceso de *sputtering* y arrancando de la muestra fracciones moleculares y átomos. El proceso de *sputtering* obtiene de la muestra tanto partículas con carga negativa y positiva pero debido a la diferencia de potencial entre toroide e ionizador, serán las negativas las que salgan de la fuente dirigiéndose al cono de extracción y posteriormente a la línea del acelerador. Las partículas que salen de la fuente de iones tienen estado de carga -1 (X<sup>-</sup>).

La corriente de extracción suministra el potencial constante de -27.72 kV en la zona del ionizador. Esta corriente no debe ser confundida con la corriente del ionizador, que es la que le proporciona la temperatura de 1100°C. (Figura 4.2)

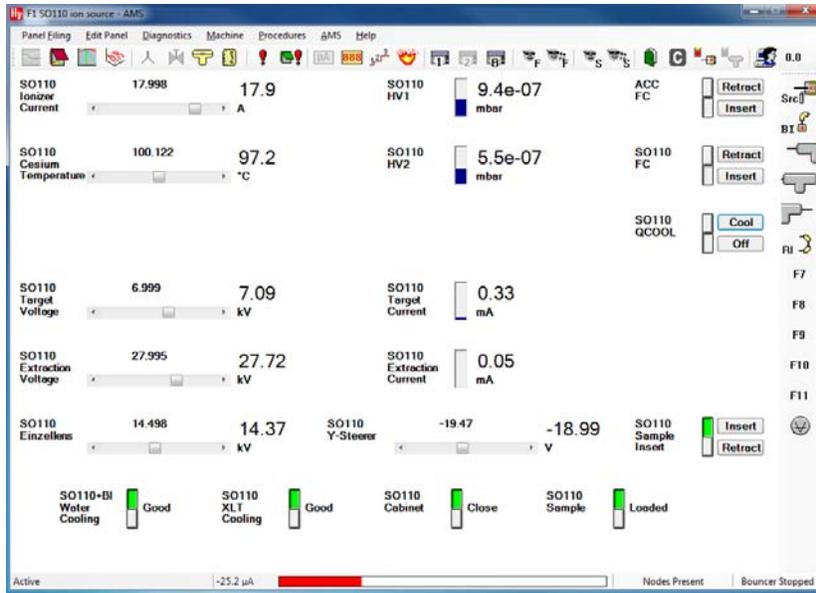
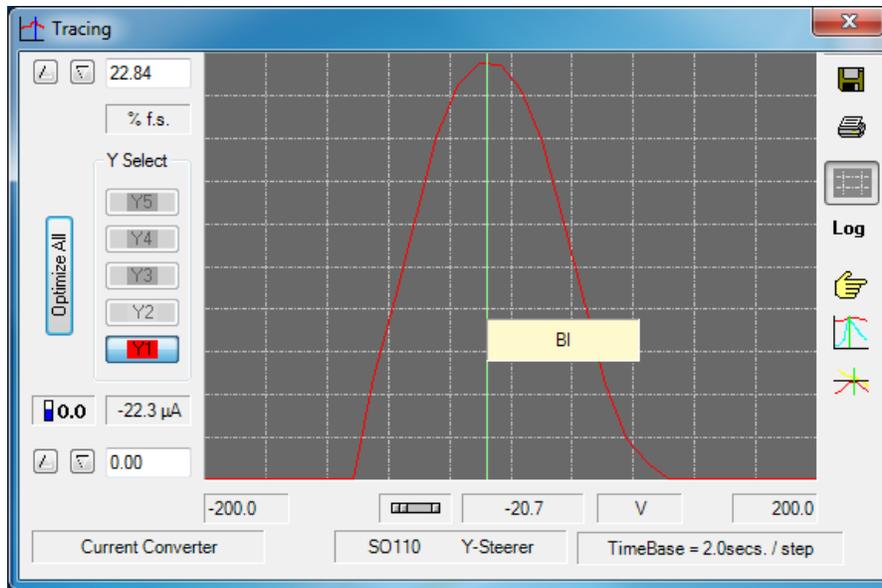
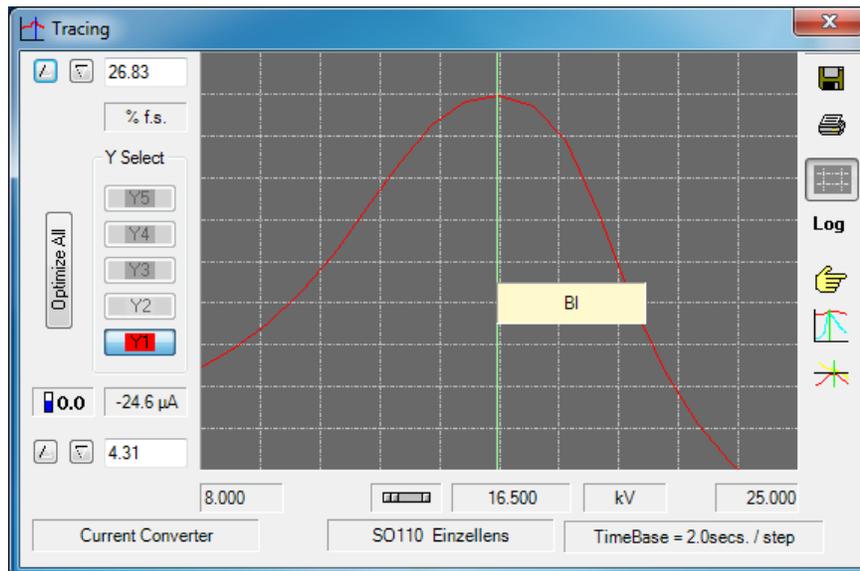


Figura 4.2 Parámetros optimizados en la fuente de iones SO-110

La transmisión del haz que sale de la fuente es transmitido a través de un *Y-Steerer* y *Einzellens* cuyo propósito es maximizar la corriente que es detectada en la cámara de Faraday, para esta optimización lo que se hace es variar de -200V a 200V como se muestra en la Figura 4.3 y para Einzellens de 8kV a 25kV. (Figura 4.4).



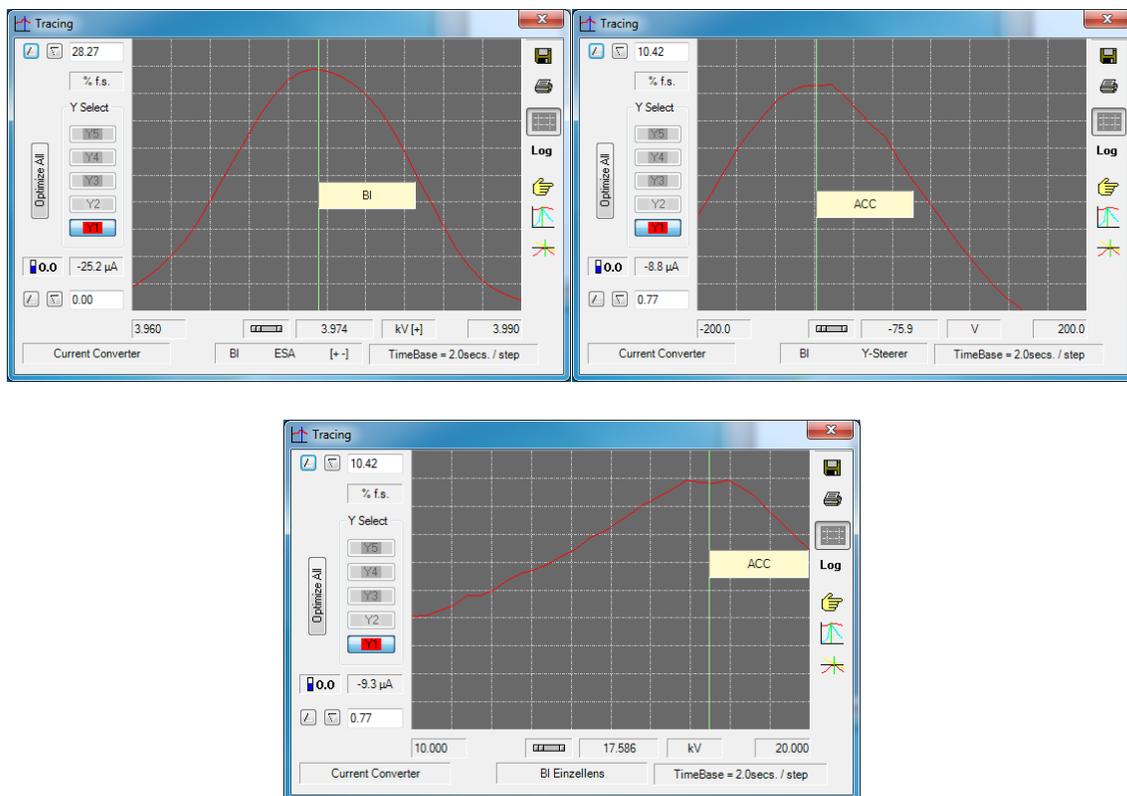
**Figura 4.3** Máximo de transmitancia en los potenciales de Y-Steerer



**Figura 4.4** Máximo de transmitancia en los potenciales de Einzellens

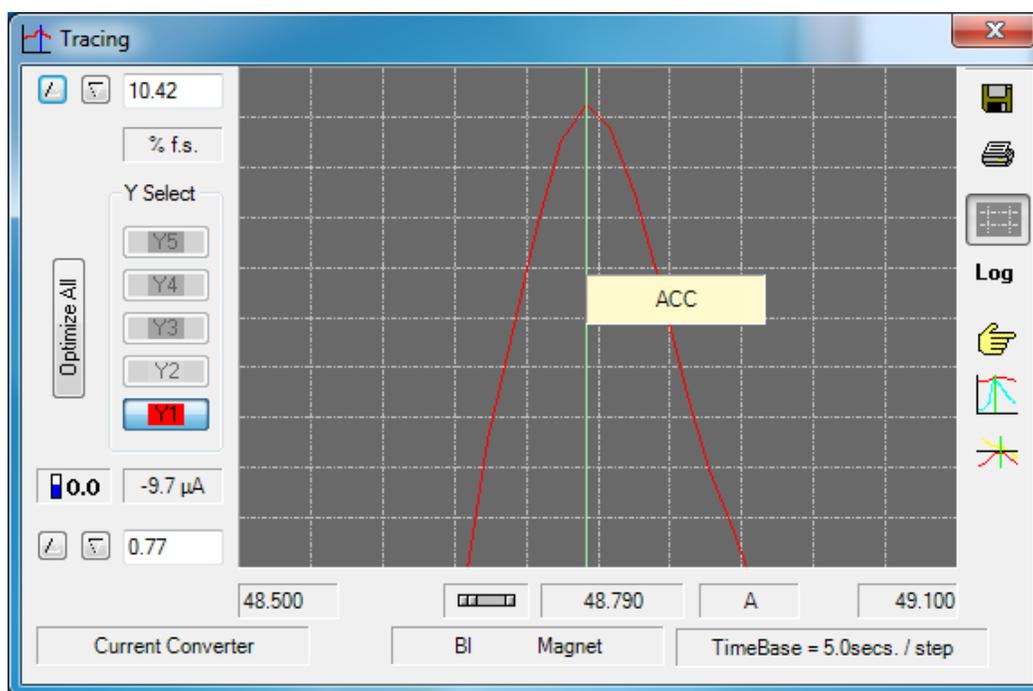
Encontrado de esta forma los valores óptimos en -20.7V para Y-Steerer y 16.500kV para Einzellens.

La siguiente parte de la calibración es la del espectrómetro de baja energía, cuya primera sección a calibrar es la del deflector electrostático, dicho parámetro va a oscilar entre los 3.96kV y 3.99 kV de igual forma se buscara encontrar la máxima transmisión a través de una cámara de Faraday (ver Figura 4.5a). Esta sección del espectrómetro de baja energía cuenta con su óptica de iones que consiste en un Y-Steerer y un Einzellens. Para él Y-Steerer los parámetros oscilaran entre los -200V y 200 V, encontrando el valor óptimo en -75.9 (ver figura 4.5b). Para Einzellens este parámetro se encontrara entre 10kV y 20vK con un valor óptimo de 17.586 (Figura 4.5c)



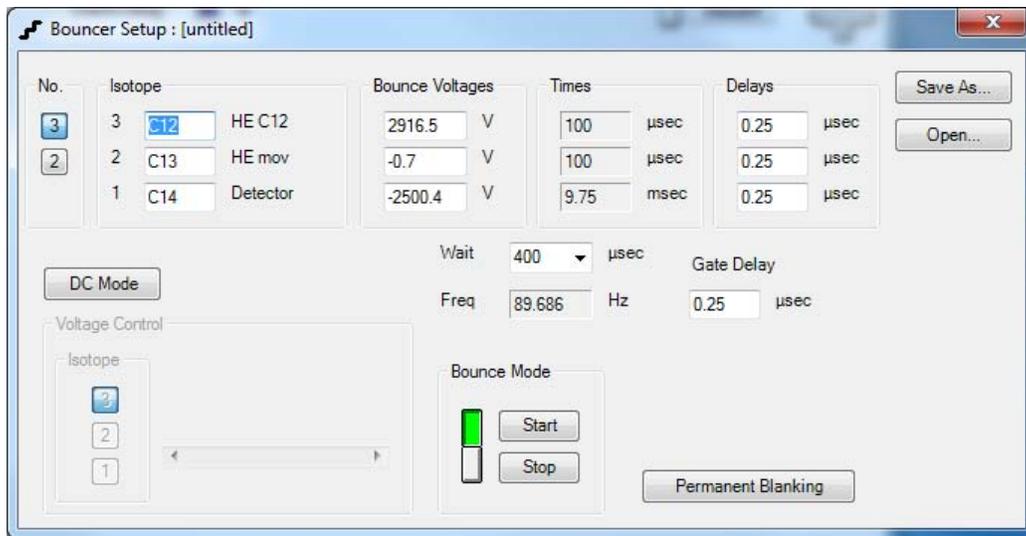
**Figura 4.5** Valores óptimos ubicados en los picos de las gráficas para el espectrómetro de baja energía. Izquierda a) Deflector electrostático. Derecha b) Y-Steerer. Abajo c) Einzellens

La calibración del imán de baja energía debe de considerar el sistema de bouncing o inyección secuencial, para ello primero se busca la mayor transmisión del haz en el imán variando la corriente suministrada a este, esta corriente oscilara entre los 48.5A y 49.1A, encontrando el pico de máxima transmisión en 48.79A. (Figura 4.6)



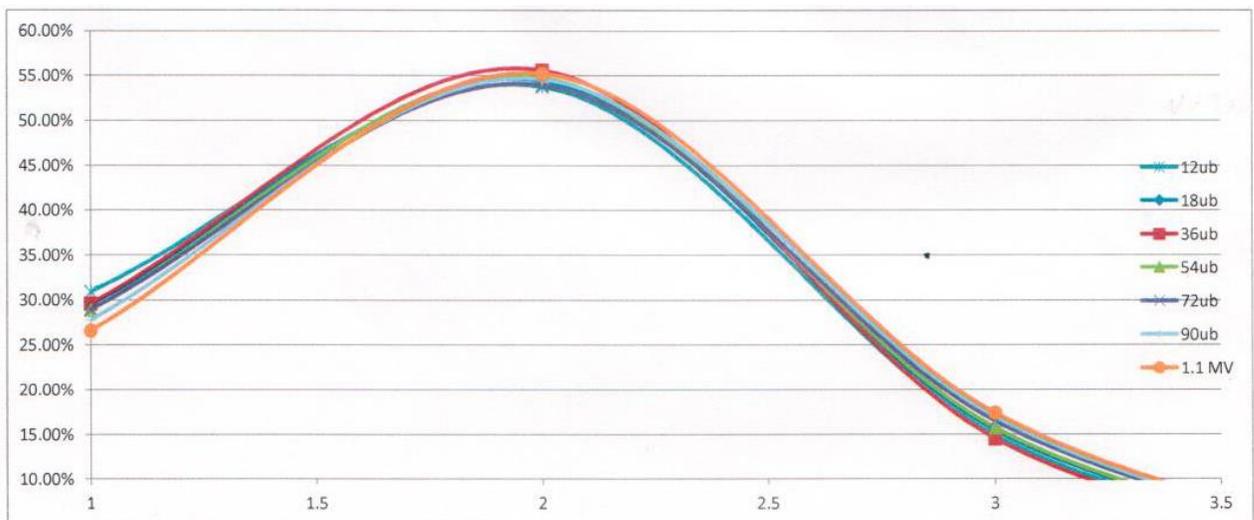
**Figura 4.6 Valor óptimo para el deflector magnético de baja energía ubicado en el pico de la gráfica**

Una vez determinado este pico se mueven los parámetros de la inyección secuencial, este sistema a grandes rasgos consiste en dos placas electrostáticas que someten el haz a un potencial externo, de esta forma se pueden seleccionar diferentes isotopos para la inyección al acelerador sin variar los parámetros del deflector magnético. También se tiene que determinar el tiempo que estas placas estarán sometidas a este potencial para poder maximizar el tiempo de medida del isotopo de interés. (Figura 4.7).



**Figura 4.7** Parámetros óptimos para la detección de isótopos de  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  en el sistema de inyección secuencial, así como los tiempos de medida entre cada uno

La transmisión de las partículas a través del acelerador va a estar determinada por los estados de carga que estas adquieran durante el proceso de *stripping*. La presión del gas se determinó con el estado de carga 2+ a 36  $\mu\text{b}$  del gas stripper con una transmisión mayor del 55%. (Figura 4.8).



**Figura 4.8** Transmisión de las partículas en el proceso de stripping a 1.1MV variando la presión del gas (eje x son los estados de carga)

La calibración del espectrómetro de alta energía consiste en primero determinar la máxima transmisión de los isotopos analizados en el deflector magnético de esta sección. La detección de estos isotopos al ser cuasi-simultanea tiene que ser óptima para los 3 isotopos previamente inyectados, variando la corriente de este deflector entre 151.9 A y 154.0 A. Encontrando el valor optimo en 152.769 A. (Figura 4.9)

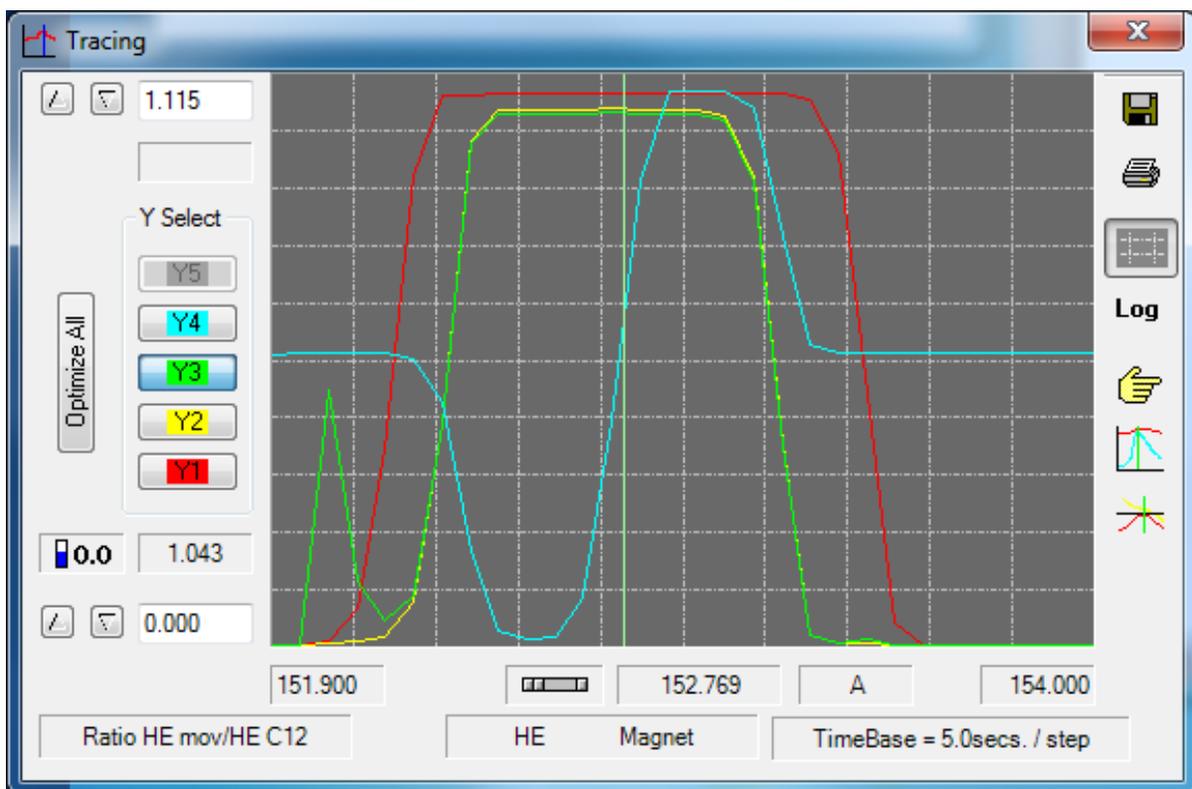
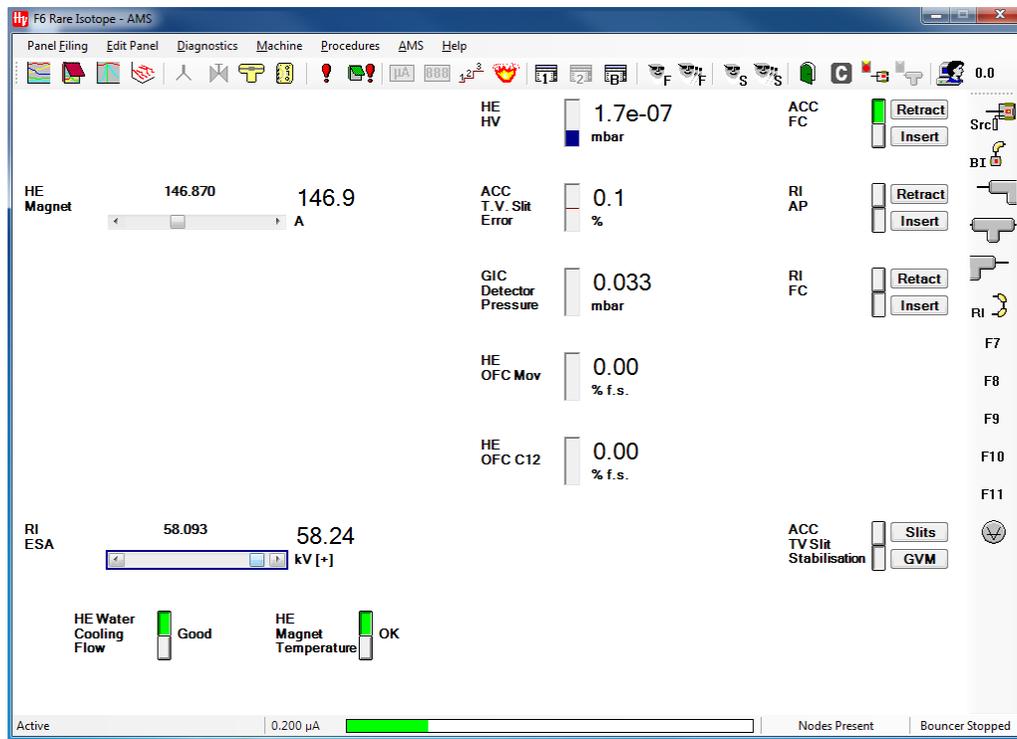


Figura 4.9 Transmisión del haz para los isótopos de masa 12,13 y 14 (rojo amarillo y verde respectivamente), en azul el cociente de masa 13/12

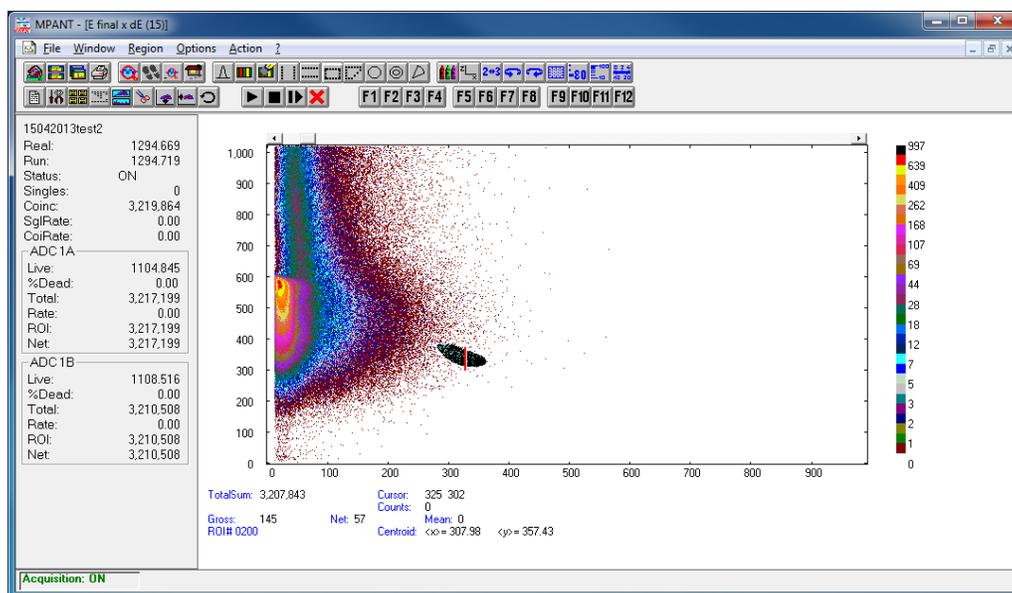
El procedimiento para los parámetros del espectrómetro de alta energía es análogo a los del espectrómetro de baja energía, en la Figura 4.10 se muestran estos valores para el deflector eléctrico y magnético.



**Figura 4.10 Parámetros finales del espectrómetro de alta energía**

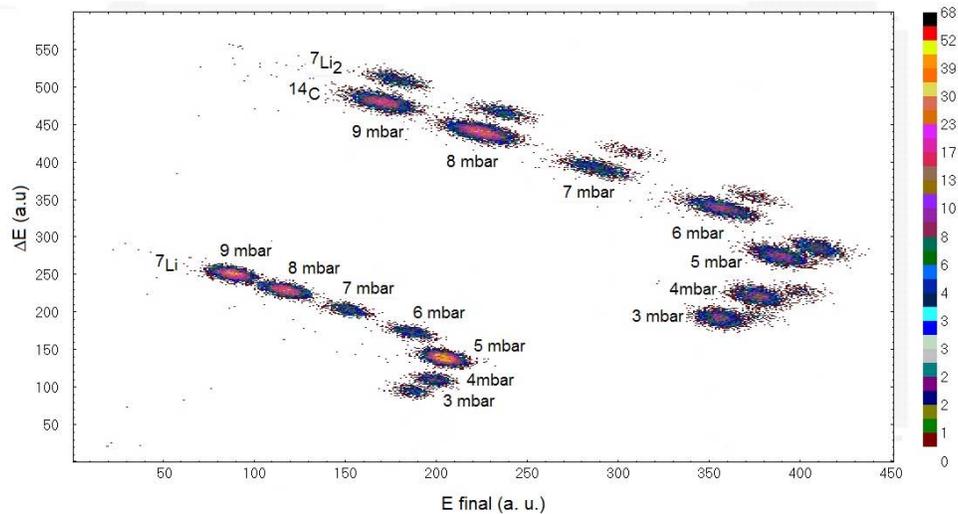
Para el sistema de detección final ubicada en la cámara de ionización consiste en la variación del gas isobutano ubicado en la cámara de ionización. Este gas tiene como principal función frenar las partículas aceleradas y transmitir esta energía de ionización a dos electrodos ubicados en la parte superior mediante un arreglo de placas paralelas ubicadas en el interior.

Dado que el potencial de frenado de las partículas depende del número atómico de las partículas, la señal que los dos electrodos recolectan es graficada para ubicar las regiones de interés. Cabe mencionar que al elegir el estado de carga 2+ el isóbaro que puede llegar a la cámara de ionización es el de Li-2 por lo que tendrá que variarse la presión del gas para poder separarla de la región de interés.



**Figura 4.11** Grafica de la detección en la cámara de ionización, sombreado la zona de interés para  $^{14}\text{C}$

Como se aprecia en la gráfica estos isóbaros son abundantes en comparación con el isótopo de  $^{14}\text{C}$ , para separar esta región y limpiarla es necesario variar la presión del gas isobutano a tal punto que este ruido proveniente de los isóbaros disminuya. (Figura 4.12)



**Figura 4.12 Variación de la presión del gas isobutano para separar los isóbaro de la región de  $^{14}\text{C}$**

Ubicando el valor optimo a 9 mbares.

De esta forma el sistema esta calibrado para la obtención de la medida del isotopo de  $^{14}\text{C}$  junto con las corrientes de los isotopos  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ . Con estos parámetros y el tiempo de lectura en las cámaras de Faraday se determina la carga que de estos isotopos y la cantidad de partículas promedio que se necesitan para generar esta carga. Posteriormente estos datos deben ser tratados de forma estadística y obtener los resultados de interés para los diferentes tipos de muestras.

# 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 5.1 CORRECCIÓN DE LA MEDIDA DE $^{14}\text{C}$

La garantía de que los procedimientos se están ejecutando de manera confiable es que la medida de los estándares internacionales sean reproducibles. Para las pruebas de validación se utilizan dos tipos de estándares internacionales, el OXAll y un blanco. Esta validación también requiere un tratamiento estadístico para que la precisión del sistema tenga una desviación estándar menor a 3‰.

El análisis de la muestra es dividido en diferentes bloques de medición de un tiempo específico. Los datos de todos los bloques son sumados para obtener el resultado del análisis final. Esta organización de las mediciones provee información de la estabilidad de la medida y permite al operador rechazar bloques individuales que se identifican como valores atípicos. (Figura 5.1).

Analysis Result

Files c:\AMS\ANALYSIS\1

Block time 5.0 seconds Stop condition 5 blocks

Blk	C14 cnt	C14 time	C14 cps	C13 ch	C13 time	C13 cur	C12 ch	C12 time
1	0	4.621e+000	0.000e+000	1.799e-009	4.739e-002	3.796e-008	1.173e-007	4.739e-002
2	0	4.621e+000	0.000e+000	2.045e-009	4.739e-002	4.315e-008	1.167e-007	4.739e-002
3	0	4.621e+000	0.000e+000	2.000e-009	4.739e-002	4.220e-008	1.170e-007	4.739e-002
4	0	4.621e+000	0.000e+000	1.922e-009	4.739e-002	4.055e-008	1.173e-007	4.739e-002
5	0	4.621e+000	0.000e+000	2.089e-009	4.739e-002	4.408e-008	1.175e-007	4.739e-002

Acquired blocks 5 Run time 0.000 seconds

C14 counts 0 C14 / C13 ratio 0.00000e+000

C13 charge 9.855e-009 Coulomb C14 / C12 ratio 0.00000e+000

C12 charge 5.858e-007 Coulomb C13 / C12 ratio 1.68231e-002

Iso 1 live time 2.310e+001 seconds Statistical error 0.000 %

**Figura 5.1 Organización de las mediciones por bloques**

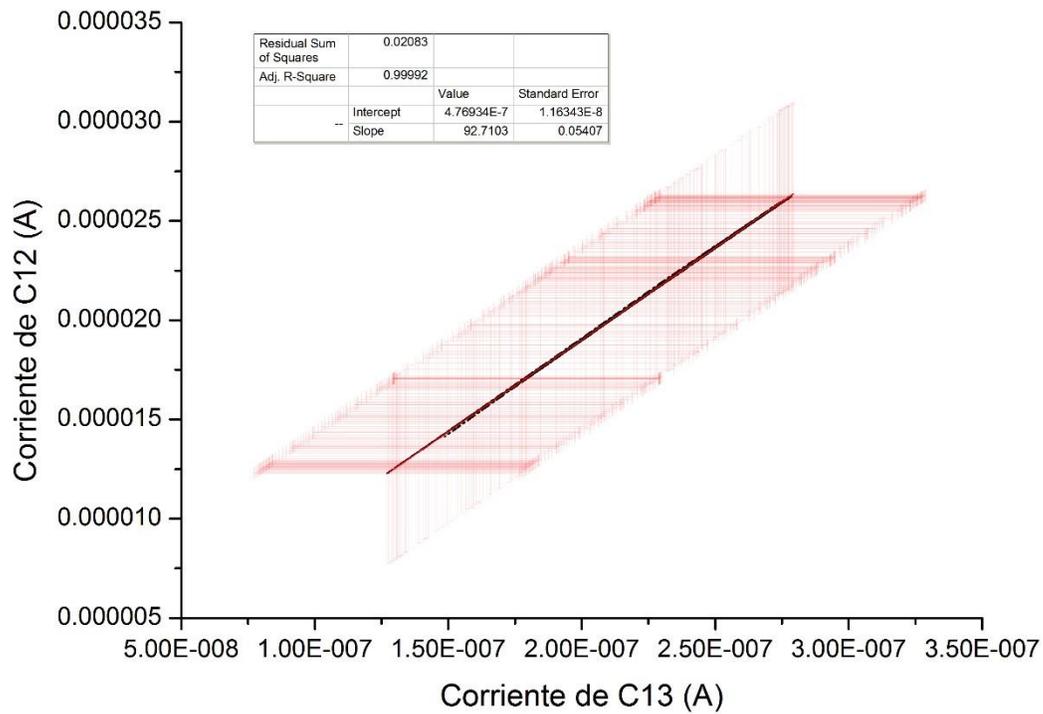
## 5.2 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE $^{14}\text{C}$ EN ESTÁNDARES INTERNACIONALES. OXA II.

La adquisición de datos desde el acelerador se programa de forma que cada ciclo sea de 45 bloques o de 15000 cuentas de  $^{14}\text{C}$  dividido en bloques de 30s, lo que ocurra primero, esto se repite hasta obtener 9 ciclos para cada muestra. Una de las condiciones para la estabilidad de la medida es que las corrientes de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$  no varíen de forma abrupta (Figura 5.2), esto nos servirá más adelante para la normalización de la medida.

Los resultados del estándar OXAII son mostrados en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1 Datos del estándar OXAII organizados por ciclo, valores promedio por cada ciclo**

Cycle number	sample name/position	counts <sup>14</sup> C	current <sup>13</sup> C	current <sup>12</sup> C	ratio <sup>14</sup> C/ <sup>13</sup> C	Ratio <sup>14</sup> C/ <sup>12</sup> C	ratio <sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C
1	Mexico 29	15956	2.07854E-07	1.97240E-05	1.34350E-10	1.41579E-12	1.05381E-02
	Mexico 30	16122	2.43044E-07	2.29698E-05	1.35497E-10	1.43370E-12	1.05810E-02
	Mexico 32	15855	1.79184E-07	1.70384E-05	1.35485E-10	1.42482E-12	1.05165E-02
	Mexico 33	16100	1.62560E-07	1.54580E-05	1.34748E-10	1.41704E-12	1.05163E-02
2	Mexico 29	15546	2.34245E-07	2.21839E-05	1.35538E-10	1.43117E-12	1.05592E-02
	Mexico 30	16303	2.42857E-07	2.29871E-05	1.37117E-10	1.44864E-12	1.05649E-02
	Mexico 32	15656	1.76872E-07	1.68475E-05	1.35492E-10	1.42245E-12	1.04984E-02
	Mexico 33	16677	1.90134E-07	1.80638E-05	1.34257E-10	1.41315E-12	1.05257E-02
3	Mexico 29	16640	2.51134E-07	2.37252E-05	1.35295E-10	1.43212E-12	1.05851E-02
	Mexico 30	16775	2.51849E-07	2.38386E-05	1.36025E-10	1.43708E-12	1.05648E-02
	Mexico 32	15091	1.71111E-07	1.63372E-05	1.34953E-10	1.41346E-12	1.04737E-02
	Mexico 33	15804	2.03953E-07	1.93686E-05	1.35517E-10	1.42700E-12	1.05301E-02
4	Mexico 29	17915	2.68632E-07	2.53196E-05	1.36183E-10	1.44485E-12	1.06096E-02
	Mexico 30	17840	2.67586E-07	2.52850E-05	1.36134E-10	1.44067E-12	1.05828E-02
	Mexico 32	15931	1.62213E-07	1.55222E-05	1.33557E-10	1.39572E-12	1.04504E-02
	Mexico 33	17008	2.16226E-07	2.05189E-05	1.37564E-10	1.44963E-12	1.05379E-02
5	Mexico 29	15373	2.76152E-07	2.59998E-05	1.36392E-10	1.44866E-12	1.06213E-02
	Mexico 30	15248	2.76664E-07	2.61195E-05	1.34961E-10	1.42954E-12	1.05922E-02
	Mexico 32	15215	1.54641E-07	1.48279E-05	1.33800E-10	1.39541E-12	1.04291E-02
	Mexico 33	17322	2.24957E-07	2.13358E-05	1.34696E-10	1.42019E-12	1.05436E-02
6	Mexico 29	15464	2.77503E-07	2.61490E-05	1.36519E-10	1.44879E-12	1.06124E-02
	Mexico 30	15275	2.73048E-07	2.58201E-05	1.37148E-10	1.45035E-12	1.05750E-02
	Mexico 32	15886	1.45267E-07	1.39628E-05	1.33943E-10	1.39352E-12	1.04038E-02
	Mexico 33	15361	2.29108E-07	2.17270E-05	1.36932E-10	1.44393E-12	1.05448E-02
7	Mexico 29	15322	2.76294E-07	2.60669E-05	1.35832E-10	1.43974E-12	1.05994E-02
	Mexico 30	17475	2.60362E-07	2.46855E-05	1.37119E-10	1.44622E-12	1.05472E-02
	Mexico 32	16395	1.36735E-07	1.31718E-05	1.33378E-10	1.38459E-12	1.03809E-02
	Mexico 33	15175	2.29841E-07	2.17977E-05	1.34804E-10	1.42141E-12	1.05443E-02
8	Mexico 29	15433	2.75061E-07	2.59814E-05	1.37570E-10	1.45643E-12	1.05868E-02
	Mexico 30	16600	2.50011E-07	2.37504E-05	1.35706E-10	1.42852E-12	1.05266E-02
	Mexico 32	16050	1.32187E-07	1.27554E-05	1.35051E-10	1.39956E-12	1.03632E-02
	Mexico 33	15357	2.34727E-07	2.22655E-05	1.33543E-10	1.40784E-12	1.05422E-02
9	Mexico 29	15328	2.73472E-07	2.58696E-05	1.37514E-10	1.45369E-12	1.05712E-02
	Mexico 30	15607	2.37191E-07	2.25817E-05	1.34265E-10	1.41028E-12	1.05037E-02
	Mexico 32	15347	1.29272E-07	1.24870E-05	1.32036E-10	1.36691E-12	1.03525E-02
	Mexico 33	16005	2.37715E-07	2.25604E-05	1.37658E-10	1.45049E-12	1.05369E-02



**Figura 5.2 OXAII. Corriente de <sup>13</sup>C vs <sup>12</sup>C (Amperes), estabilidad de la medida**

Como se puede apreciar en la Figura 5.2 la estabilidad de las corrientes es aceptable por lo que procederemos a analizar los cocientes de los isotopos de

carbono comparándolo con la corriente de  $^{12}\text{C}$  mostrando la desviación estándar en cada caso.

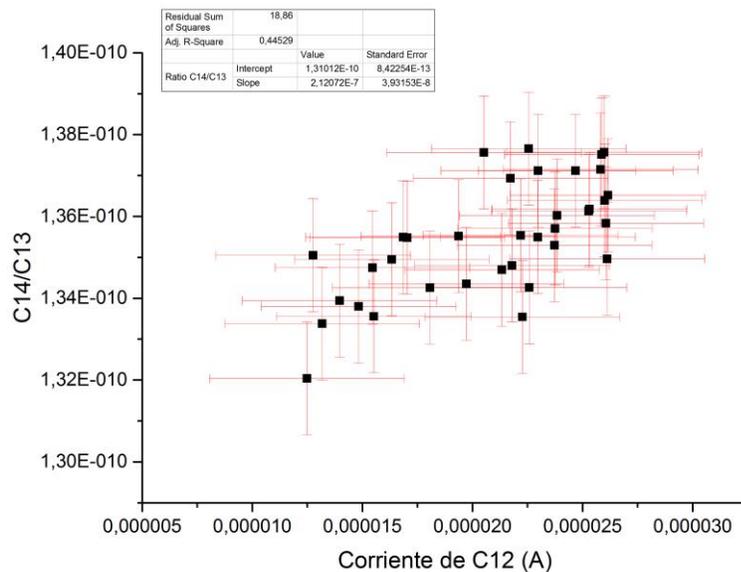


Figura 5.3 OXAll. Grafica de Corriente de  $^{12}\text{C}$  vs Cociente de  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  para OXAll

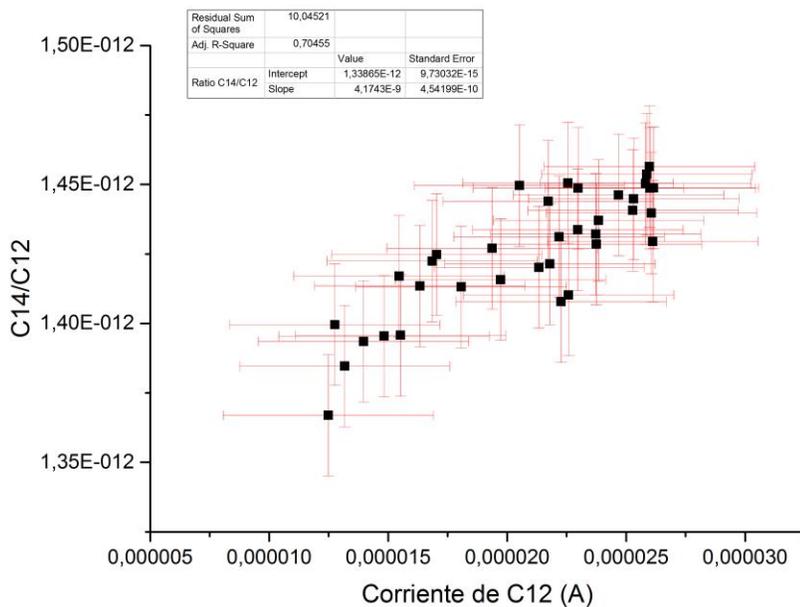


Figura 5.4 OXAll. Grafica de Corriente de  $^{12}\text{C}$  vs Cociente de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$

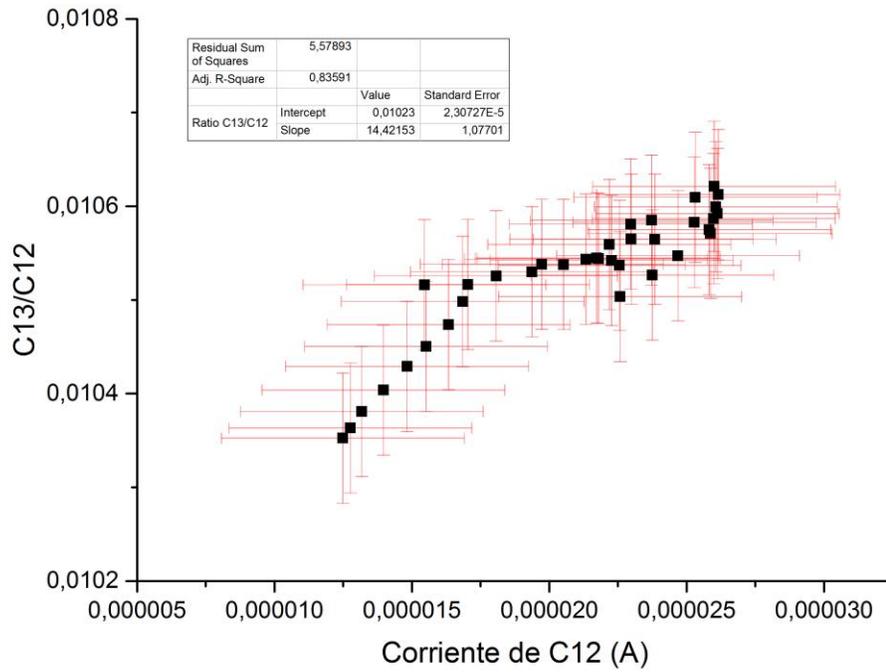


Figura 5.5 OXAll. Grafica de Corriente de <sup>12</sup>C vs Cociente de <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C

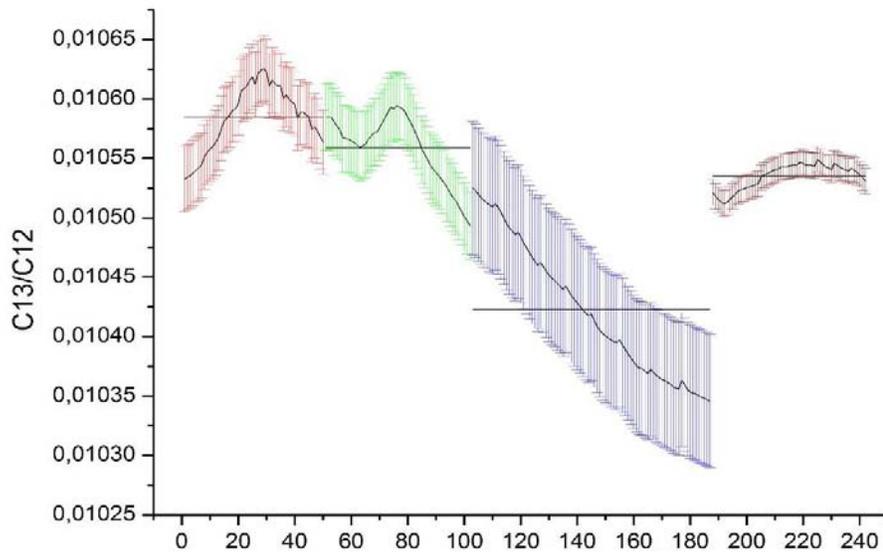
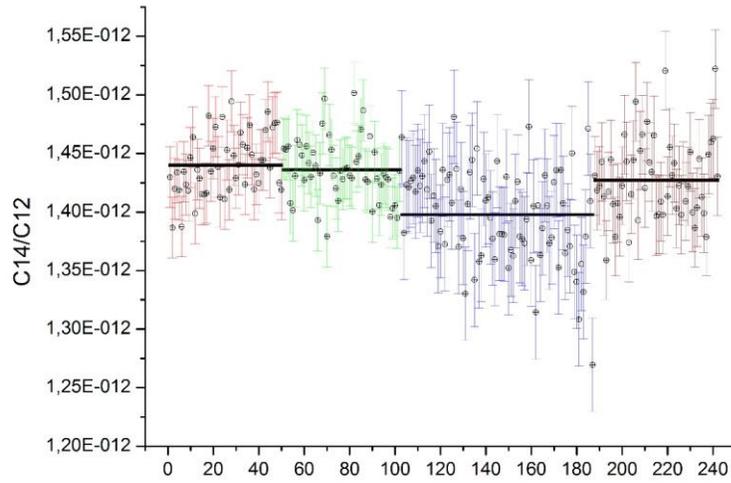
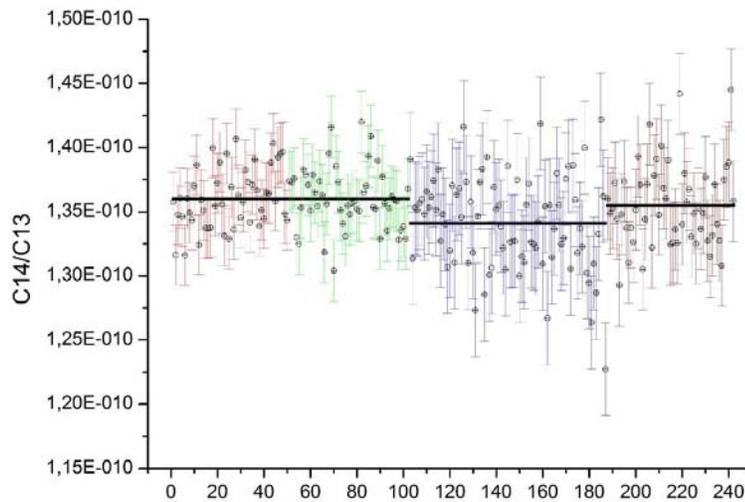


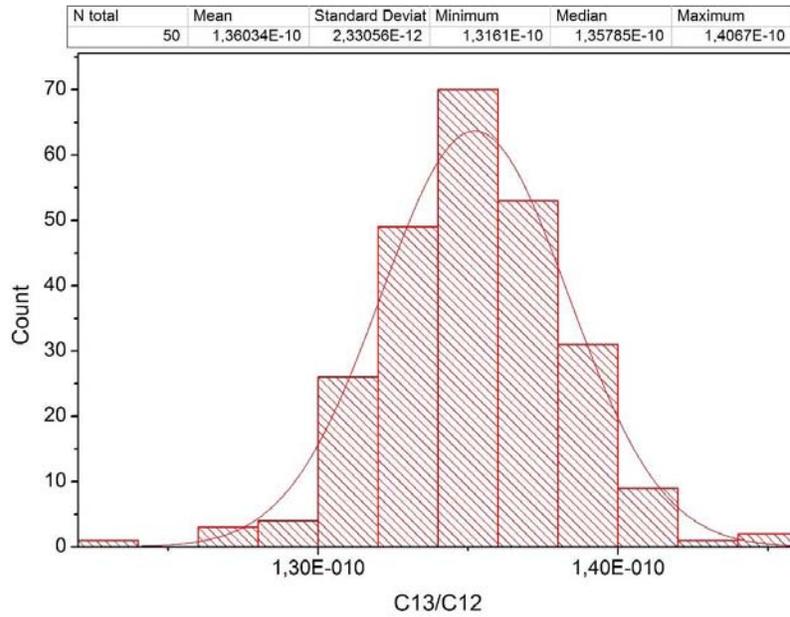
Figura 5.6 OXAll. Estabilidad de la medida de <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C en las muestras de OXAll. En rojo México 29, Verde México 30, Azul México 32 y Violeta México 33



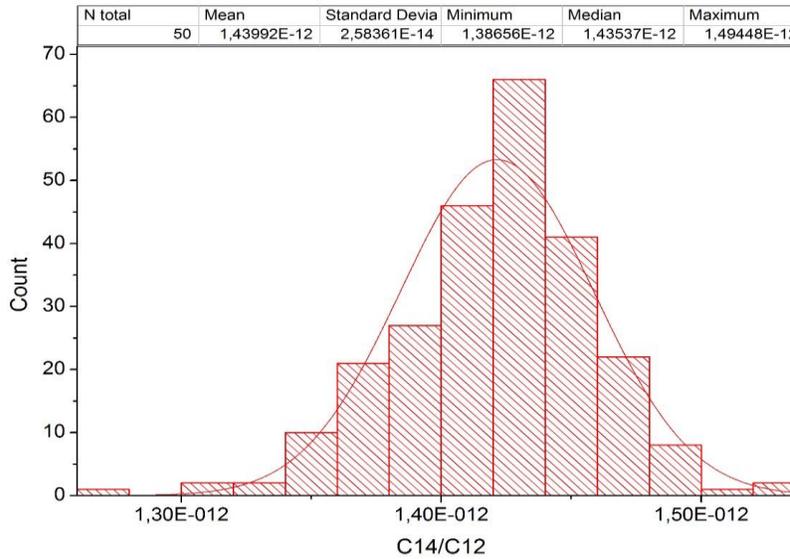
**Figura 5.7 OXAII. Estabilidad de la medida de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  en las muestras de OXAII. En rojo México 29, Verde México 30, Azul México 32 y Violeta México 33**



**Figura 5.8 OXAII. Estabilidad de la medida de  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  en las muestras de OXAII. En rojo México 29, Verde México 30, Azul México 32 y Violeta México 33**



**Figura 5.9 OXAll. Histograma  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  sd (desviación estándar) (‰) 17.1321**



**Figura 5.10 OXAll. Histograma  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  sd (‰) 17.9427**

Para el blanco (Blk) tenemos los resultados que se muestran en la Tabla 5.2

Block	Counts	Current <sup>13</sup> C (A)	Current <sup>12</sup> C (A)	ratio <sup>14</sup> C/ <sup>13</sup> C	ratio <sup>14</sup> C/ <sup>12</sup> C	ratio <sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C
1	1	1.754000E-07	1.685000E-05	6.966190E-14	7.250430E-16	1.041000E-02
2	0	1.753000E-07	1.684000E-05	0.000000E+00	0.000000E+00	1.041000E-02
3	1	1.753000E-07	1.685000E-05	6.967000E-14	7.250310E-16	1.041000E-02
4	3	1.755000E-07	1.687000E-05	2.087980E-13	2.172740E-15	1.041000E-02
5	1	1.757000E-07	1.689000E-05	6.951190E-14	7.233230E-16	1.041000E-02
6	0	1.750000E-07	1.682000E-05	0.000000E+00	0.000000E+00	1.040000E-02
7	1	1.748000E-07	1.680000E-05	6.987660E-14	7.270010E-16	1.040000E-02
8	4	1.749000E-07	1.681000E-05	2.794320E-13	2.907050E-15	1.040000E-02
9	0	1.750000E-07	1.683000E-05	0.000000E+00	0.000000E+00	1.040000E-02
10	3	1.755000E-07	1.687000E-05	2.088290E-13	2.172590E-15	1.040000E-02
11	2	1.762000E-07	1.693000E-05	1.386860E-13	1.443000E-15	1.040000E-02
12	1	1.768000E-07	1.699000E-05	6.909340E-14	7.189190E-16	1.040000E-02
13	0	1.774000E-07	1.705000E-05	0.000000E+00	0.000000E+00	1.041000E-02
14	1	1.778000E-07	1.709000E-05	6.871150E-14	7.149620E-16	1.041000E-02
15	2	1.781000E-07	1.711000E-05	1.371900E-13	1.427530E-15	1.041000E-02
16	1	1.783000E-07	1.713000E-05	6.851220E-14	7.128730E-16	1.041000E-02
17	2	1.786000E-07	1.716000E-05	1.368180E-13	1.423660E-15	1.041000E-02
18	1	1.787000E-07	1.717000E-05	6.836060E-14	7.113490E-16	1.041000E-02
19	0	1.787000E-07	1.717000E-05	0.000000E+00	0.000000E+00	1.041000E-02
20	2	1.784000E-07	1.715000E-05	1.369230E-13	1.424740E-15	1.041000E-02
21	2	1.782000E-07	1.713000E-05	1.371100E-13	1.426540E-15	1.040000E-02
22	1	1.780000E-07	1.711000E-05	6.861890E-14	7.139220E-16	1.040000E-02
23	2	1.778000E-07	1.709000E-05	1.373690E-13	1.429130E-15	1.040000E-02
24	3	1.777000E-07	1.709000E-05	2.061670E-13	2.144820E-15	1.040000E-02
25	5	1.776000E-07	1.707000E-05	3.439390E-13	3.577940E-15	1.040000E-02
26	3	1.775000E-07	1.706000E-05	2.064920E-13	2.148010E-15	1.040000E-02
27	1	1.774000E-07	1.706000E-05	6.884530E-14	7.161530E-16	1.040000E-02
28	3	1.775000E-07	1.707000E-05	2.064330E-13	2.147350E-15	1.040000E-02
29	1	1.777000E-07	1.709000E-05	6.873310E-14	7.149410E-16	1.040000E-02
30	2	1.781000E-07	1.712000E-05	1.372030E-13	1.427130E-15	1.040000E-02
31	1	1.785000E-07	1.716000E-05	6.844030E-14	7.118920E-16	1.040000E-02
32	1	1.789000E-07	1.720000E-05	6.827280E-14	7.101480E-16	1.040000E-02
33	1	1.795000E-07	1.725000E-05	6.806720E-14	7.080230E-16	1.040000E-02
34	4	1.802000E-07	1.732000E-05	2.711400E-13	2.820520E-15	1.040000E-02
35	1	1.809000E-07	1.739000E-05	6.750790E-14	7.023290E-16	1.040000E-02
36	2	1.813000E-07	1.742000E-05	1.347770E-13	1.402190E-15	1.040000E-02
37	3	1.817000E-07	1.746000E-05	2.016730E-13	2.098230E-15	1.040000E-02
38	4	1.822000E-07	1.751000E-05	2.682470E-13	2.790870E-15	1.040000E-02
39	2	1.826000E-07	1.755000E-05	1.337940E-13	1.391970E-15	1.040000E-02
40	4	1.831000E-07	1.760000E-05	2.668020E-13	2.775890E-15	1.040000E-02
41	2	1.837000E-07	1.765000E-05	1.330180E-13	1.384000E-15	1.040000E-02
42	4	1.840000E-07	1.769000E-05	2.655420E-13	2.762680E-15	1.040000E-02
43	2	1.843000E-07	1.771000E-05	1.325580E-13	1.379090E-15	1.040000E-02
44	1	1.846000E-07	1.774000E-05	6.618180E-14	6.885300E-16	1.040000E-02
45	1	1.850000E-07	1.778000E-05	6.604000E-14	6.871060E-16	1.040000E-02
46	1	1.854000E-07	1.782000E-05	6.588380E-14	6.855870E-16	1.041000E-02
47	2	1.855000E-07	1.783000E-05	1.317030E-13	1.370490E-15	1.041000E-02
48	1	1.859000E-07	1.786000E-05	6.572050E-14	6.839790E-16	1.041000E-02

Tabla 5.2 Datos del estándar Blk organizado por bloques

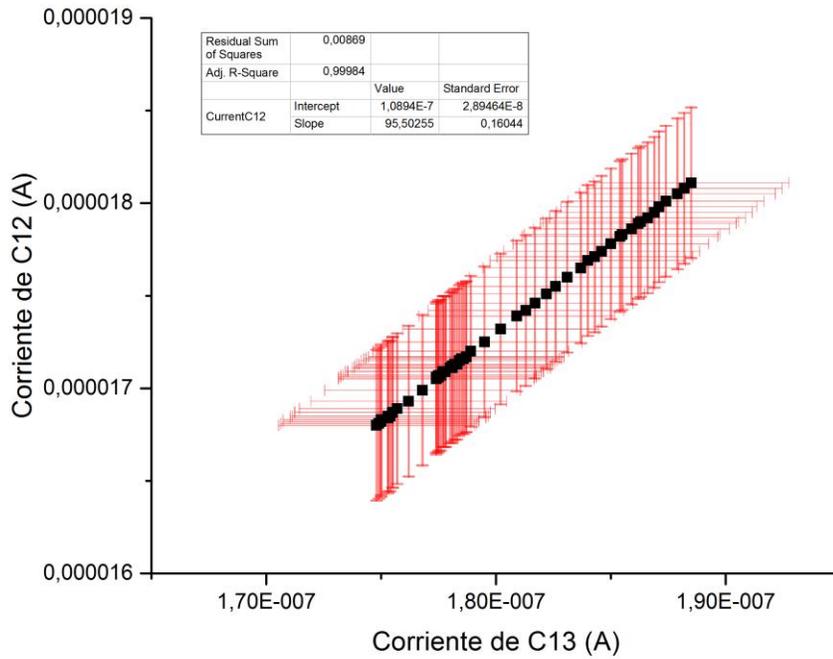


Figura 5.11 Blk. Corriente de  $^{13}\text{C}$  vs  $^{12}\text{C}$  estabilidad de la medida

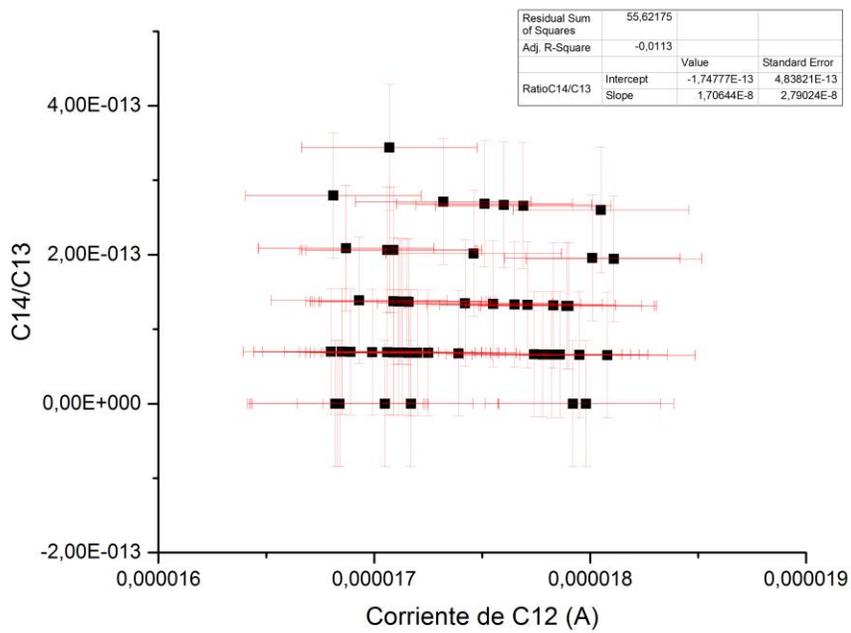


Figura 5.12 Blk. Grafica de Corriente de  $^{12}\text{C}$  vs Cociente de  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$

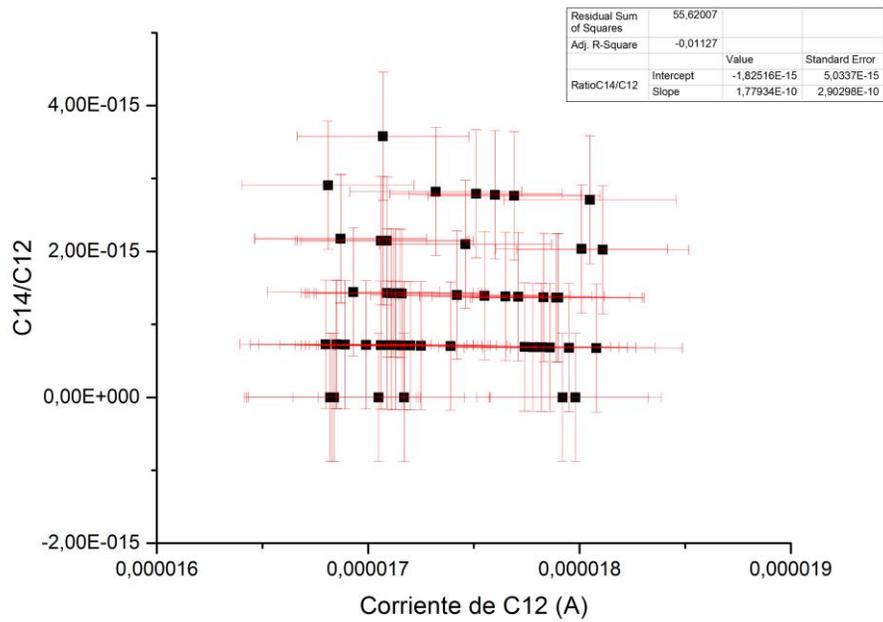


Figura 5.13 Blk. Grafica de Corriente de  $^{12}\text{C}$  vs Cociente de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$

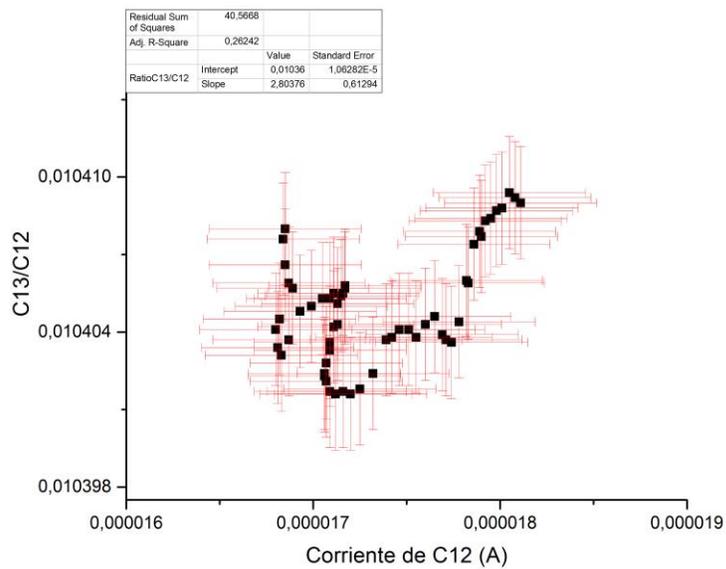
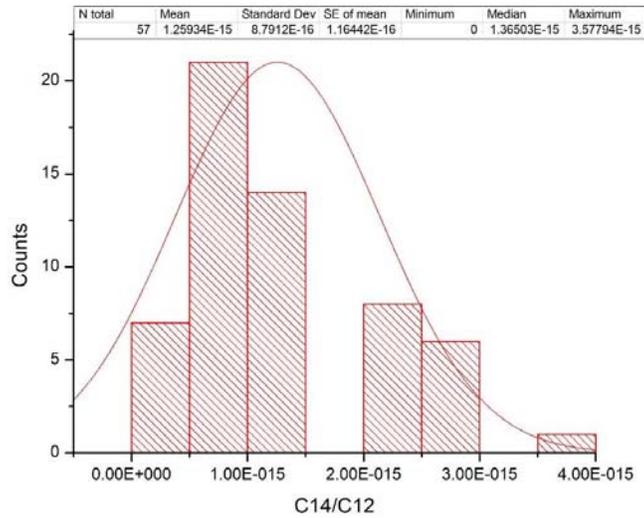
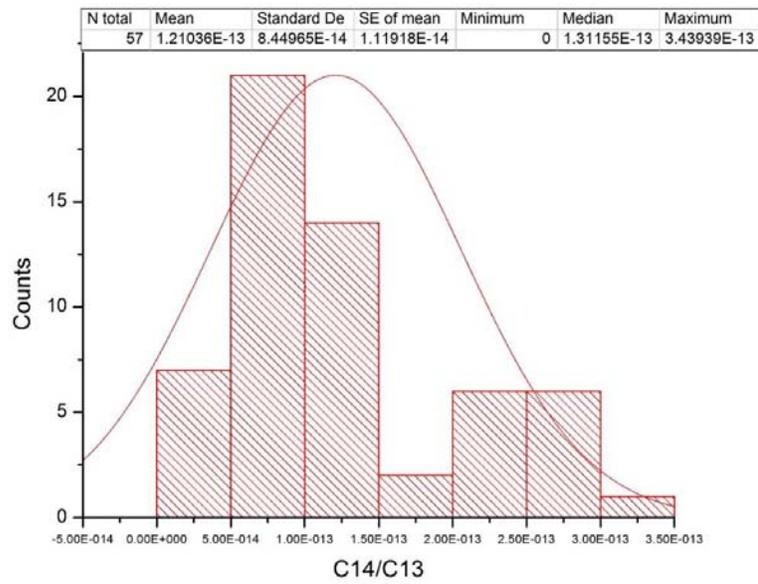


Figura 5.14 Blk. Grafica de Corriente de  $^{12}\text{C}$  vs Cociente de  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$



**Figura 5.15 Blk. Histograma  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$**



**Figura 5.16 Blk. Histograma  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$**

### 5.3 NORMALIZACIÓN DE LA MEDIDA DE RADIOCARBONO

La garantía de que los procedimientos se están ejecutando de manera confiable es que la medida de los estándares internacionales sea reproducible. Para las pruebas de aceptación del análisis de radiocarbono se utilizan dos tipos de estándares: Ácido oxálico II (NIST 499C) cuyo cociente nominal de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  es de  $1.6 \times 10^{-12}$ . El otro estándar para la validación del sistema es considerado un "blanco". Esta validación también requiere un tratamiento estadístico para que la precisión del equipo tenga una desviación estándar menor a 3 ‰.

Para lograr esta precisión es necesario separar la incertidumbre ocasionada por el sistema y solo quedarnos con los efectos fundamentales de los datos estadísticos. Por lo cual se tendrá que realizar una corrección normalizando con las medidas de  $^{13}\text{C}$  y  $^{12}\text{C}$  de forma individual.

$$\left(\frac{C14}{C13}\right)_c = \left(\frac{C14}{C13}\right)_M \cdot \left(\frac{(\overline{C13/C12})_M}{b + m \cdot (C12)_M}\right)$$

Donde:

$$m = \frac{\sum((C12)_M - \overline{(C12)_M}) \cdot [(C13/C12)_M - \overline{(C13/C12)_M}]}{\sum((C12)_M - \overline{(C12)_M})^2}$$

$$b = \overline{(C13/C12)}_M - m \cdot \overline{(C12)}_M$$

Respectivamente para  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$

$$\left(\frac{C14}{C12}\right)_c = \left(\frac{C14}{C12}\right)_M \cdot \left(\frac{\overline{(C13/C12)}_M}{b + m \cdot \overline{(C12)}_M}\right)^2$$

Para  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

$$\left(\frac{C13}{C12}\right)_c = \left(\frac{C13}{C12}\right)_M \cdot \left(\frac{\overline{(C13/C12)}_M}{b + m \cdot \overline{(C12)}_M}\right)$$

Denotando "M" como la cantidad medida y "c" como la corregida. [18]

A continuación se muestran los resúmenes de los resultados obtenidos después de la normalización. Mostrando su desviación estándar (Sd) y error estadístico (Se).

Numero de ciclo	sample name/position				Promedio por ciclo	Sd relativa por ciclo
	Mexico 29	Mexico 30	Mexico 32	Mexico 33		
1	1,05562E-02	1,05522E-02	1,05735E-02	1,05964E-02	1,05696E-02	1,91
2	1,05417E-02	1,05359E-02	1,05581E-02	1,05678E-02	1,05509E-02	1,39
3	1,05454E-02	1,05235E-02	1,05407E-02	1,05533E-02	1,05407E-02	1,20
4	1,05468E-02	1,05207E-02	1,05290E-02	1,05445E-02	1,05353E-02	1,19
5	1,05487E-02	1,05181E-02	1,05177E-02	1,05384E-02	1,05307E-02	1,46
6	1,05377E-02	1,05053E-02	1,05047E-02	1,05340E-02	1,05204E-02	1,70
7	1,05260E-02	1,04939E-02	1,04931E-02	1,05324E-02	1,05113E-02	1,98
8	1,05147E-02	1,04867E-02	1,04812E-02	1,05236E-02	1,05016E-02	1,98
9	1,05008E-02	1,04806E-02	1,04743E-02	1,05141E-02	1,04924E-02	1,75
Promedio de la muestra	1,05353E-02	1,05130E-02	1,05191E-02	1,05449E-02	1,05281E-02	relative
Sd relativa pormuestra (‰)	1,71	2,23	3,25	2,36		sd (‰)
					Todas las medidas	2,65
					Por muestras	1,39
					Po ciclos	2,32

Tabla 5.3 Resultados corregidos de  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

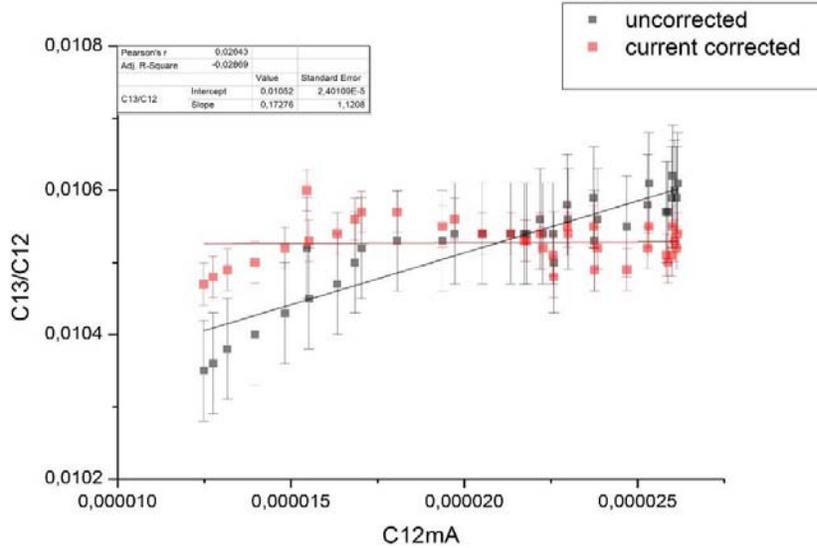


Figura 5.17 Comparativo de los datos corregidos y su pendiente

Numero de ciclo	Nombre de la muestra				Promedio por ciclo	Sd relativa por ciclo (‰)	Se por ciclo (‰)
	Mexico 29	Mexico 30	Mexico 32	Mexico 33			
1	1,34581E-10	1,35128E-10	1,36220E-10	1,35774E-10	1,35426E-10	5,32	7,90
2	1,35314E-10	1,36740E-10	1,36262E-10	1,34795E-10	1,35778E-10	6,51	7,89
3	1,34787E-10	1,35494E-10	1,35816E-10	1,35816E-10	1,35478E-10	3,58	7,89
4	1,35377E-10	1,35335E-10	1,34562E-10	1,37650E-10	1,35731E-10	9,82	7,63
5	1,35460E-10	1,34017E-10	1,34936E-10	1,34629E-10	1,34760E-10	4,47	7,96
6	1,35558E-10	1,36244E-10	1,35242E-10	1,36791E-10	1,35959E-10	5,11	8,03
7	1,34891E-10	1,36426E-10	1,34819E-10	1,34652E-10	1,35197E-10	6,10	7,88
8	1,36633E-10	1,35192E-10	1,36589E-10	1,33307E-10	1,35430E-10	11,56	7,94
9	1,36598E-10	1,33970E-10	1,33589E-10	1,37360E-10	1,35379E-10	13,88	8,01
Promedio por muestra	1,35467E-10	1,35394E-10	1,35337E-10	1,35642E-10	1,35460E-10		
Sd relativo por muestra (‰)	5,39	7,22	7,17	10,60		Relativo	
Se por muestra (‰)	7,93	7,82	7,98	7,88		Sd (‰)	Se (‰)
				Sobre todas las medidas		7,53	7,90
				Por muestra		0,98	2,63
				Por ciclos		2,60	3,95

Tabla 5.4 Resultados corregidos de <sup>14</sup>C/<sup>13</sup>C

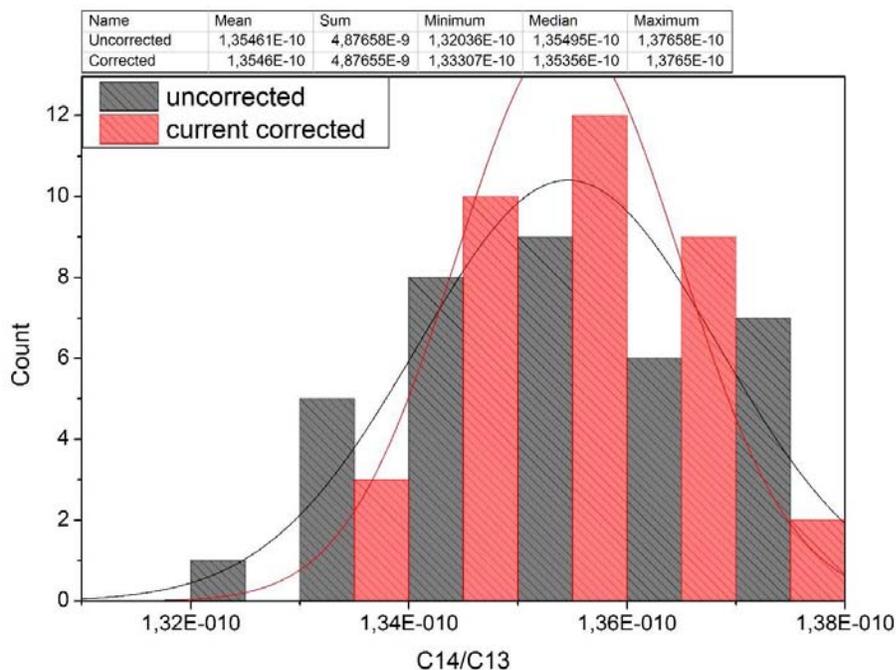


Figura 5.18 Histograma de la medida corregida de <sup>14</sup>C/<sup>13</sup>C

Numero de ciclo	Nombre de la muestra				Promedio por ciclo	Sd relativa por ciclo (‰)	Se por ciclo (‰)
	Mexico 29	Mexico 30	Mexico 32	Mexico 33			
1	1,42066E-12	1,42590E-12	1,44031E-12	1,43870E-12	1,43139E-12	6,73	7,90
2	1,42644E-12	1,44069E-12	1,43867E-12	1,42449E-12	1,43257E-12	5,78	7,89
3	1,42139E-12	1,42587E-12	1,43159E-12	1,43330E-12	1,42804E-12	3,82	7,89
4	1,42781E-12	1,42381E-12	1,41681E-12	1,45144E-12	1,42997E-12	10,51	7,63
5	1,42892E-12	1,40960E-12	1,41921E-12	1,41879E-12	1,41913E-12	5,56	7,96
6	1,42847E-12	1,43129E-12	1,42068E-12	1,44096E-12	1,43035E-12	5,86	8,03
7	1,41986E-12	1,43163E-12	1,41467E-12	1,41821E-12	1,42109E-12	5,17	7,88
8	1,43666E-12	1,41772E-12	1,43162E-12	1,40288E-12	1,42222E-12	10,67	7,94
9	1,43439E-12	1,40409E-12	1,39926E-12	1,44421E-12	1,42049E-12	15,61	8,01
Promedio por muestra	1,42718E-12	1,42340E-12	1,42365E-12	1,43033E-12	1,42614E-12		
Sd relativo por muestra (‰)	4,12	8,00	9,23	10,77		Relativo	
Se por muestra (‰)	7,93	7,82	7,98	7,88		Sd (‰)	Se (‰)
				Sobre todas las medidas		8,28	7,90
				Por muestra		2,30	2,63
				Por ciclos		3,73	3,95

Tabla 5.5 Resultados corregidos de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$

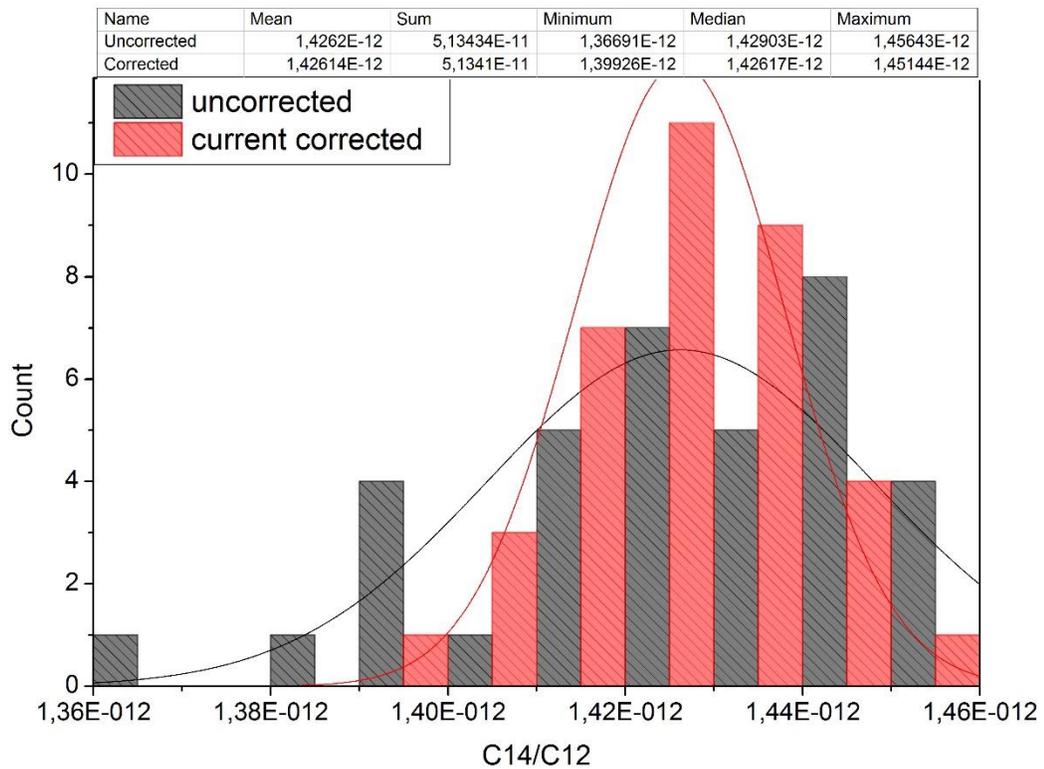


Figura 5.19 Histograma de la medida corregida de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$

## 6 CONCLUSIONES

Las conclusiones de este trabajo se pueden resumir en los siguientes puntos:

- El LEMA del IFUNAM ofrece muy claras ventajas sobre los sistemas tradicionales de datación radiométrica: reduciendo el tiempo requerido para la determinación de la medida y la cantidad de material necesario para el análisis de la concentración de radiocarbono. Con AMS se detectan los tres isotopos de carbono simultáneamente y es posible obtener los cocientes  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  que permiten extraer mayor información sobre las muestras.
- El sistema AGE arroja información confiable sobre las concentraciones de carbono en muestras orgánicas, parámetro necesario para la comparativa internacional y el análisis de estándares como el OXAll.

- La optimización de los parámetros para la detección de radiocarbono es un modelo a seguir para la optimización de los otros isótopos que el sistema puede detectar tales como:  $^{129}\text{I}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$  y los isótopos del Pu, entre otros.
- La instalación y calibración del equipo fabricado por HVEE cumple satisfactoriamente con el requerimiento internacional para esta técnica, mostrando una alta precisión en la adquisición de la medida de radiocarbono. Mediante la normalización de la medida se obtuvo los valores requeridos para esta validación:  $S_d < 3\%$  y una detección menor a  $2 \times 10^{-15}$  de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  en el blanco.
- Este sistema se encuentra optimizado para analizar muestras, tales como: carbón, madera, textiles, huesos, cabello, semillas, suelos entre otros.

# APÉNDICE A

## Normalización de la medida de Radiocarbono por estándares internacionales

En la datación por radiocarbono se busca el poder comparar los valores de  $^{14}\text{C}$  de diferentes materiales para encontrar la edad de una muestra, esta actividad es una comparación con la del OXII.

El procedimiento llamado de normalización se describe a continuación:

$$\delta\text{C} - 13 = \left( \frac{\frac{C_{13}}{C_{12s}} - \frac{C_{13}}{C_{12ref}}}{\frac{C_{13}}{C_{12ref}}} \right) \times 1000\% = 1000 \left[ \frac{\left( \frac{C_{13}}{C_{12}} \right)_s \left( 1 - \frac{17.6}{1000} \right)}{\frac{C_{13}}{C_{12ref}}} - 1 \right]$$

El error de la  $\delta$

Denotando  $\left\langle \frac{C_{13}}{C_{12}} \right\rangle = \frac{\sum \left( \frac{C_{13}}{C_{12}} \right) * C_{12cu}}{\sum C_{12cu}}$ , la media aritmética ponderada.

Para los sufijos usaremos la notación ref (referencia), cur (corriente  $\mu\text{A}$ ), s (simple/muestra) y blk (blanco).

$$R_f(A) = \left(\frac{C14}{C12}\right)_a \left(\frac{0.975}{1 + \delta C - 13/1000}\right)$$

Es decir si A=blk, hablamos del blanco, por ejemplo

$$R_f(blk) = \left(\frac{C14}{C12}\right)_{blk} \left(\frac{0.975}{1 + \delta C - 13/1000}\right)$$

Para la desviación estándar:

$$\sigma(B) = \sqrt{\frac{\sum(B - \langle B \rangle)^2 (C12_{cur})}{\sum C12_{cur}}}$$

Denotando B como una magnitud cualquiera, ya sea  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , Rf entre otras

Para

$$\sigma_{ref} = \sigma \left(\frac{C13}{C12}\right)_{ref}$$

Entonces el error para el fraccionamiento quedaría como

$$Error(\delta C - 13) = (1000 * \delta C - 13) \sqrt{\left(\frac{\sigma'}{\left(\frac{C13}{C12}\right)_s}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{ref}}{\left(\frac{C13}{C12}\right)_{ref}}\right)^2}$$

Donde

$$\sigma' = \sqrt{\frac{\Sigma\left(\left(\frac{C13}{C12}\right)_s - \left\langle\frac{C13}{C12}\right\rangle\right)^2}{\Sigma(C12_{cu})}} / N - 1$$

Para determinar la fracción moderna de  $^{14}\text{C}$  de una muestra

$$R_{f,bl}(s) = R_f(s) - R_f(blk)$$

$$F_M = 100 \frac{\langle R_{f,bl}(s) \rangle}{\langle R_{f,bl}(ref) \rangle * 0.7459}$$

Una de las partes más importantes de estos procedimientos es el reporte de los errores de  $F_m$ , por lo que se toman generalmente los máximos ya sea de las desviaciones estándar, errores estadísticos entre otros.

El error estadístico SE

$$SE = \frac{\left\langle\frac{C13}{C12}\right\rangle}{\Sigma C14counts}$$

$E_f$  va a ser el max (SE y  $\sigma'$ )

Error final corregido por el blanco

$$E_{f,bl} = \sqrt{E_f^2 + \sigma_{ref}^2(blk)}$$

Finalmente el error de la fracción moderna de carbono quedara definido como:

$$E_{Fm} = \max\left(0.003Fm, Fm * \sqrt{\left(\frac{E_{f,bl}'}{\langle R_{f,bl}(s) \rangle}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{R_{f,bl}(Ref)}}{\langle R_{f,bl}(ref) \rangle}\right)^2}\right)$$

[19] [20].



# REFERENCIAS

- [1] J. C. Herbert, *Mass Spectrometry Basic*, USA: CRC, 2003.
- [2] H. Purser, «Accelerator- The solution to direct C14 detection,» *First conference on Radiocarbon Dating with Accelerator*, 1978.
- [3] A. Litherland, L. Killius y K. Purser , «Ion sources based on charge transfer collision,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, pp. B92, 237-240, 1994.
- [4] R. Middleton, D. Juenemann y J. Klein, «Isotopic fractionation of negative ions produced by Cs sputtering in a high-intensity source,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, pp. D93, 39-51, 1994.

- [5] H. Wollnik, «A review on ion optics for mass spectrometers,» *Journals of mass spectrometry*, pp. 34, 991-1006, 1999.
- [6] C. E. Chamizo, Medida de isotopos de Pu239 y Pu-240 mediante AMS de baja energía, Sevilla: Tesis Doctoral, 2008.
- [7] J. M. Lopez Guitierrez, Aplicacion de la Espectrometria de Masas con Aceleradores a la Determinación de Radionúclidos de Semivida Grande de la Naturaleza, Sevilla: Tesis Doctoral, 1999.
- [8] M. Suter, R. Baher, G. Bonani y W. Wolfli, «A fast beam pulsing system for isotope ratio measurements,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, pp. B5, 242-246, 1984.
- [9] A. Ruiz Gomez, Determinacion de B-10 mediante Espectrometria de Masas con Aceleradores de Baja Energia, Sevilla: Departamento de Fisica Atomica, Molecular y Nuclear, 2005.
- [10] C. E. Chamizo, Determinación de Isotopos de Plutonio Pu-239 y Pu-240 mediante Espectrometria de Masas con Aceleradores, Sevilla: Trabajo de investigacion, 2005.
- [11] J. M. Lopez Guzman, Medida de I-129 en el sistema de Espectrometria de Masas con Aceleradores de 1 MV del Centro Nacional de Aceleradores. Aplicacion a problemas medioambientales, Sevilla: Departamento de Fisica Atomica, Molecular y Nuclear, 2010, pp. 19-22.

- [12] N. Turner, K. H. Purser y M. Sieradzki, «Design considerations of a VLSI compatible production MeV ion implantation system,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, nº B21, pp. 285-295, 1987.
- [13] M. Sutter, «A new generation of small facilities for accelerator mass spectrometry,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, pp. B139, 150-157, 1998.
- [14] H. Betz, «Charge state and charge changing cross-section of fast heavy ions penetrating through gaseous and solid media,» *Review of modern physics*, p. Vol.44 num3, 1972.
- [15] H. Wollnik, *Optics of Charged Particles*, Inc: Academic Press, 1987.
- [16] K. Stenström Eriksson y G. Skog, «A guide to radiocarbon units and calculations,» *Lund University, Department of Physics, Division of Nuclear Physics*, pp. Internal Report LUNFD6(NFFR-3111)/1-17, 2011.
- [17] L. Wacker y M. Nemeč, «A revolutionary graphitisation system: Fully automated, compact and simple,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, pp. B 268, 931–934, 2010.
- [18] L. Wacker, «Bats: A new tool for AMS data reduction,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, pp. Volume 268, 976–979, April 2010.

- [19] D. J. Donahue y T. Linick, «Isotope-Ratio and background corrections for accelerator mass spectrometry radiocarbon measurement,» *Radiocarbon*, pp. Vol 32 135-142, 1990.
- [20] . J. F. Santos Arevalo, «Radiocarbon Measurement Program at the Centro Nacional de Aceleradores (CNA) Spain,» *Radiocarbon*, pp. Vol51, 883-889, 2009.
- [21] M. Stuiver y H. Polach , «Radiocarbon,» *Radiocarbon*, pp. Vol19 No 3, 355-363, 1977.
- [22] M. Dogaru y M. Gugiu, «New Accelerator Facilities for IBA and AMS Measurements at IFIN-HH Magurele-Romania,» *ION BEAMS '12 Conference 'Multidisciplinary Applications of Nuclear Physics with Ion Beams'*, June 2012.
- [23] G. Bonani y H. J. Hofmann, «The ETH/SIN Dating Facility: A Status Report,» *Radiocarbon* , pp. Vol.28, 246-255, 1986.
- [24] A. J. Fowler y R. Gillespie, «Radiocarbon dating of sediments,» *Radiocarbon*, pp. Vol.28 441-450, 1986.
- [25] T. W. Linick y A. J. T. Jull, «Operation of the NSF-Arizona accelerator facility for radioisotope analysis and results from selected collaborative research projects,» *Radiocarbon* , pp. Vol 28, 522-533, 1986.
- [26] M. Nemeč y L. Wacker, «Optimization of the Graphitization process at AGE-1,» *Radiocarbon* , pp. Vol 52 No 3 1380-1393, 2010.

- [27] C. Tuniz y W. Kutschera, *Accelerator Mass Spectrometry: Ultrasensitive Analysis for Global Science*, CRC Press, 1998.
- [28] T.-M. Chen y S.-X. Yun, «Radiocarbon activity variation in dated tree rings grown in Mackenzie Delta,» *Radiocarbon*, pp. Vol.28, 300-305, 1986.
- [29] M. V. Strydonck y M. Dupas, «The influence of contamination (fossil) carbonate and the variations of  $\delta^{13}C$  in mortar dating,» *Radiocarbon*, pp. Vol.28, 702-710, 1986.

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Espacio de fase $E_q, M_q$ .....	7
Figura 1.2 Secciones del acelerado: Negro-Zona de baja energía, Rojo-Acelerador .....	10
Figura 1.3 Lente electrostática y análogo óptico .....	13
Figura 1.4 Lente Einzel .....	13
Figura 1.5 Deflector electrostático esférico 1 .....	14
Figura 1.6 Esquema de un acelerador tipo Tandatron (Turner, 1987) .....	18
Figura 1.7 Cuadripolo.....	20
Figura 1.8 Esquema de la zona de alta energía.....	21
Figura 3.1 Grafica comparativa de la radioactividad de una muestra (Área verde), un estándar moderno (Área azul) y un blanco (Área roja) derivados de la disintegración beta. La escala se representa en el Log E (Energía). .....	28

Figura 3.2 Analizador Elemental, Vario Micro Cube .....	31
Figura 3.3 Esquema del analizador elemental .....	31
Figura 3.4 Separación y detección de los gases .....	32
Figura 3.5 Equipo de grafitización automatizado AGE 3 .....	33
Figura 3.6 Esquema operacional de la línea de grafitización .....	34
Figura 3.7 Procedimiento de grafitización .....	34
Figura 4.1 Esquema de la fuente de iones .....	37
Figura 4.2 Parámetros optimizados en la fuente de iones SO-110 .....	38
Figura 4.3 Máximo de transmitancia en los potenciales de Y-Steerer.....	39
Figura 4.4 Máximo de transmitancia en los potenciales de Einzellens.....	39
Figura 4.5 Valores óptimos ubicados en los picos de las gráficas para el espectrómetro de baja energía. Izquierda a) Deflector electrostático. Derecha b) Y-Steerer. Abajo c) Einzellens .....	40
Figura 4.6 Valor óptimo para el deflector magnético de baja energía ubicado en el pico de la gráfica.....	41
Figura 4.7 Parámetros óptimos para la detección de isótopos de C12,13 y 14 en el sistema de inyección secuencial, así como los tiempos de medida entre cada uno.....	42
Figura 4.8 Transmisión de las partículas en el proceso de stripping a 1.1MV variando la presión del gas (eje x son los estados de carga) .....	42
Figura 4.9 Transmisión del haz para los isótopos de masa 12,13 y 14 (rojo amarillo y verde respectivamente), en azul el cociente de masa 13/12 .....	43
Figura 4.10 Parámetros finales del espectrómetro de alta energía .....	44

Figura 4.11 Grafica de la detección en la cámara de ionización, sombreado la zona de interés para C14 .....	45
Figura 4.12 Variación de la presión del gas isobutano para separar los isobaros de la región de C14 .....	46
Figura 5.1 Organización de las mediciones por bloques .....	48
Figura 5.2 OXAll. Corriente de C13 vs C12 (Amperes), estabilidad de la medida	50
Figura 5.3 OXAll. Grafica de Corriente de C12 vs Cociente de C14/C13 para OXAll .....	51
Figura 5.4 OXAll. Grafica de Corriente de C12 vs Cociente de C14/C12 .....	51
Figura 5.5 OXAll. Grafica de Corriente de C12 vs Cociente de C13/C12 .....	52
Figura 5.6 OXAll. Estabilidad de la medida de C13/C12 en las muestras de OXAll. En rojo México 29, Verde México 30, Azul México 32 y Violeta México 33 .....	52
Figura 5.7 OXAll. Estabilidad de la medida de C14/C12 en las muestras de OXAll. En rojo México 29, Verde México 30, Azul México 32 y Violeta México 33 .....	53
Figura 5.8 OXAll. Estabilidad de la medida de C14/C13 en las muestras de OXAll. En rojo México 29, Verde México 30, Azul México 32 y Violeta México 33 .....	53
Figura 5.9 OXAll. Histograma C13/C12 sd (desviación estándar) (‰) 17.1321...	54
Figura 5.10 OXAll. Histograma C14/C12 sd (‰) 17.9427.....	54
Figura 5.11 Blk. Corriente de C13 vs C12 (Amperes), estabilidad de la medida...	56
Figura 5.12 Blk. Grafica de Corriente de C12 vs Cociente de C14/C13.....	56
Figura 5.13 Blk. Grafica de Corriente de C12 vs Cociente de C14/C12.....	57
Figura 5.14 Blk. Grafica de Corriente de C12 vs Cociente de C13/C12.....	57
Figura 5.15 Blk. Histograma C14/C12.....	58

Figura 5.16 Blk. Histograma C14/C13.....	58
Figura 5.17 Comparativo de los datos corregidos y su pendiente.....	61
Figura 5.18 Histograma de la medida corregida de C14/C13 .....	62
Figura 5.19 Histograma de la medida corregida de C14/C1 6	

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.1 Datos del estándar OXAll organizados por ciclo, valores promedio por cada ciclo.....	49
Tabla 5.2 Datos del estándar Blk (Blanco) organizado por bloques.....	55
Tabla 5.3 Resultados corregidos de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ .....	61
Tabla 5.4 Resultados corregidos de $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ .....	62
Tabla 5.5 Resultados corregidos de $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ .....	63