



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PRODUCCIÓN DE BLANCOS DE GRAFITO A PARTIR DE
MUESTRAS DE CO_2 PARA ANÁLISIS DE RADIOCARBONO
POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON ACELERADORES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

DANIEL ALBERTO GARCÍA CALDERÓN

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. CORINA SOLÍS ROSALES



CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO

JUNIO, 2016



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.

**Producción de blancos de grafito a partir de muestras de CO₂
para análisis de radiocarbono por espectrometría de masas
con aceleradores**

por

Daniel Alberto García Calderón

Tesis presentada para obtener el título de

Físico

en la

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Ciudad de México, México. Junio, 2016

1. Datos del Alumno

García

Calderón

Daniel Alberto

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

410012903

2. Datos del tutor

Dra.

Corina

Solís

Rosales

3. Datos del Sinodal 1

Dr.

José Ignacio

Jiménez

Mier y Terán

4. Datos del Sinodal 2

Fís.

Luis

Flores

Morales

5. Datos del Sinodal 3

Fís.

Arcadio

Huerta

Henández

6. Datos del Sinodal 4

M. en C.

Patricia Raquel

Avilés

Mandujano

7. Datos del trabajo escrito

Producción de blancos de grafito a partir de muestras en forma de CO₂ para análisis de radiocarbono por espectrometría de masas con aceleradores

75 p

2016

Agradecimientos

A la Dra. Corina Solís Rosales por su dirección, paciencia y apoyo como tutora durante el tiempo que he sido parte del LEMA.

A mis sinodales, el Doctor José Ignacio Jiménez Mier y Terán, la Maestra Patricia Raquel Avilés Mandujano y los Físicos Arcadio Huerta Hernández y Luis Flores Morales por tomarse el tiempo de leer y corregir este trabajo.

A la Dra. María Rodríguez Ceja, Fis. Arcadio Huerta Hernández, Sergio Martínez González, Dr. Miguel Ángel Martínez Carrillo y al Dr. Efraín Rafael Chávez Lomelí por su disposición a resolver dudas y sus valiosos comentarios para la realización de este trabajo.

Al Físico Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso por todo su apoyo durante la construcción de la línea de vacío.

Al Instituto de Física de la UNAM por las facilidades prestadas para el desarrollo de esta tesis.

Agradezco a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) por la beca que me otorgó en el marco de los proyectos PAPIIT IG100313 e IG100216. Agradezco también a CONACYT por los recursos otorgados a través de los proyectos 261085,232718, 264245 y 205317.

Índice general

1. Introducción	1
2. Antecedentes	2
2.1. Radiocarbono	2
2.1.1. Impacto antropogénico en el ^{14}C atmosférico	4
Efecto Suess	4
El efecto de los ensayos nucleares	4
2.2. Datación por radiocarbono	5
2.2.1. Convenciones y unidades importantes	6
Fraccionamiento isotópico	7
Estándares	8
Porcentaje de carbono moderno (pMC)	9
Edad radiocarbono	9
Curvas de calibración	10
2.3. Espectrometría de masas con aceleradores (EMA)	11
2.3.1. Fundamentos	11
Análisis con EMA	13
3. Objetivos	15
3.1. Objetivo principal	15
3.2. Objetivos particulares	15

3.3. Hipótesis	16
4. Materiales y métodos	17
4.1. Laboratorio de Espectrometría de Masas con Aceleradores	17
4.1.1. Sistema de manejo de carbonatos	19
4.1.2. Equipo automatizado de grafitización (AGE)	20
4.1.3. Separador isotópico	22
Zona de baja energía	22
Fuente de iones	23
Sistema de inyección	23
Acelerador	25
Zona de alta energía	26
Sistema de detección	26
4.2. Diseño y operación de la línea de vacío	27
4.2.1. Técnicas de vacío	27
Presión de vapor	27
Camino libre medio	28
Tipos de flujos	29
Flujo viscoso	29
Flujo molecular	30
4.2.2. Sistema de bombeo	33
4.2.3. Sistema de medición de vacío	35
4.2.4. Preparación de las muestras	36
Producción de muestras en la línea de vacío	36
4.3. Preparación y análisis de muestras	42
4.3.1. Grafitización de las muestras	42
4.3.2. Optimización de parámetros del separador isotópico	43
Zona de baja energía	44
Acelerador	45

Zona de alta energía	45
5. Resultados y discusión	46
5.1. Caracterización de la nueva línea de vacío	46
5.2. Comparación del volumen de CO_2 del dedo frío de la línea con el volumen en los reactores del AGE	47
5.3. Validación de la medición en el sistema EMA	49
5.4. Puesta en operación del sistema CHS+AGE	51
5.5. Prueba de la limpieza de la línea	52
5.6. Reproducibilidad y exactitud	55
6. Conclusiones	57
A. Cálculo del contenido de carbono en el dedo frío	59
B. Datos de la gráfica de rendimiento	60
Bibliografía	61
Índice de figuras	65
Índice de tablas	67

Capítulo 1

Introducción

La datación por radiocarbono es uno de los avances más significativos en la física aplicada, permitiendo la validación de los estudios antropológicos, los cuales ayudaron a la comprensión de la historia del hombre moderno. Este descubrimiento le valió al químico estadounidense Willard Libby el Premio Nobel de Química en el año 1960.

La espectrometría de masas con aceleradores (EMA) [1] es la técnica más moderna para la datación por radiocarbono, permitiendo reducir el tamaño de las muestras necesarias para el análisis por un factor de 1000 y reduciendo a minutos el tiempo de análisis que con técnicas convencionales como la de centelleo, que toma hasta día y medio la medición de una sola muestra. La técnica de EMA para el análisis de ^{14}C requiere transformar las muestras de CO_2 a grafito; el CO_2 es obtenido ya sea por combustión o hidrólisis, dependiendo el tipo de muestra.

En este trabajo se propone la implementación de un proceso que permite recibir muestras en forma de CO_2 , para su análisis por EMA. Se diseñó y construyó una línea de vacío para la purificación de CO_2 . El funcionamiento de esta línea fue validado utilizando estándares internacionales con resultados satisfactorios. Así, probamos que es posible recibir muestras pretratadas y en forma de CO_2 de laboratorios externos, agilizando el análisis de muestras en el Laboratorio de Espectrometría de Masas con Aceleradores (LEMA).

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Radiocarbono

El radionúclido cosmogénico ^{14}C , también llamado radiocarbono, con una vida media de 5730 ± 30 años [2], es el más pesado de los tres isótopos naturales del carbono. El ^{12}C y ^{13}C representan el 99.9 % y el 0.1 %, respectivamente, esto es prácticamente todo el carbono en la naturaleza, dejando al radiocarbono con una concentración relativa al ^{12}C de 10^{-12} .¹

La atmósfera terrestre está sometida a un continuo bombardeo de rayos cósmicos, los cuales colisionan con ella produciendo cascadas de partículas secundarias entre las se encuentran los neutrones térmicos, estos a su vez reaccionan con el nitrógeno presente en la atmósfera siguiendo la reacción $^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + p$ y el ^{14}C es producido (Figura 2-1). El decaimiento de este radionúclido está dado por $^{14}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{N} + \beta^-$. Alrededor del 55 % del ^{14}C es producido en la estratósfera, mientras el 45 % es producido en la tropósfera [4]. Después, el ^{14}C se oxida produciendo $^{14}\text{CO}_2$, el cual es rápidamente dispersado a través de la atmósfera. Así, el ^{14}C es transferido a los reservorios de carbón, como lo son la biósfera y la hidrósfera, por medio de la fotosíntesis y el intercambio de gas entre la atmósfera y los océanos, respectivamente. Los organismos vivientes incorporan radiocarbono a través

¹ Es decir, por cada 10^{12} átomos de ^{12}C hay uno de ^{14}C .

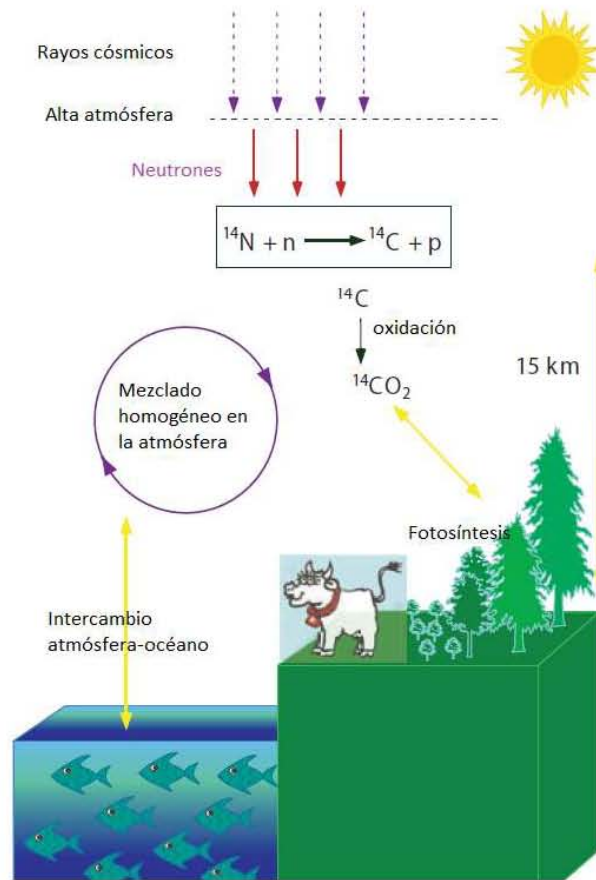


Figura 2-1: Producción y distribución del ^{14}C . Producido en la atmósfera alta debido a la interacción de neutrones térmicos con nitrógeno. El ^{14}C es oxidado y mezclado rápidamente en la atmósfera. Es incorporado a la biósfera a través de la fotosíntesis y a la hidrósfera a través de intercambio de gas. Imagen tomada de Hajdas, 2008 [3].

del consumo de alimentos y procesos metabólicos. Esto compensa el decaimiento del ^{14}C existente en el organismo, estableciendo un equilibrio entre la concentración de ^{14}C entre él y la atmósfera. Cuando un organismo viviente muere, este equilibrio termina, causando que la concentración de ^{14}C disminuya por el decaimiento radiactivo a una velocidad dada por su vida media. La velocidad de disminución de la concentración de ^{14}C es independiente de cualquier otro factor, sea físico o ambiental. El tiempo t transcurrido desde que el organismo dejó de intercambiar ^{14}C con el ambiente se puede determinar por medio de la relación [4]:

$$t = -\frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(\frac{N(t)}{N_0} \right) \quad (2-1)$$

en donde $T_{1/2}$ es la vida media del radiocarbono, N_0 es la concentración original de ^{14}C en el organismo y $N(t)$ la concentración al tiempo t .

2.1.1. Impacto antropogénico en el ^{14}C atmosférico

Efecto Suess

La revolución industrial del siglo XIX cambió el contenido de ^{14}C de la atmósfera. El incremento de la combustión de combustibles fósiles, los cuales no contienen ^{14}C ,² agregó una parte significativa de dióxido de carbono libre de ^{14}C . Por lo tanto, la razón $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ atmosférico disminuyó, causando que el fechamiento por radiocarbono después de la revolución industrial sobreestimara la edad real de la muestra. Este efecto se conoce como *Efecto Suess*, en honor a Hans Suess, quien describió en la década de 1950 este fenómeno [5].

El efecto de los ensayos nucleares

Los ensayos nucleares efectuados en los 1950s causaron un incremento en la producción de neutrones térmicos en la estratósfera, los cuales produjeron átomos de ^{14}C adicionales, por lo cual la concentración del ^{14}C atmosférico aumentó (Figura 2-2). El pico producido alcanzó su máximo en 1963 en el hemisferio norte, en donde la mayor parte de las pruebas nucleares fueron hechas. En el hemisferio sur, el pico de la bomba alcanzó valores menores que los correspondientes al norte (alrededor de 20% menos), además de que el máximo se encuentra aproximadamente dos años retrasado.

Finalmente, después de que las pruebas nucleares atmosféricas fueran prohibidas,

² Se puede decir que el contenido de ^{14}C es nulo en la materia orgánica que tiene millones de años, dado que este ha sido desintegrado via el decaimiento radioactivo.

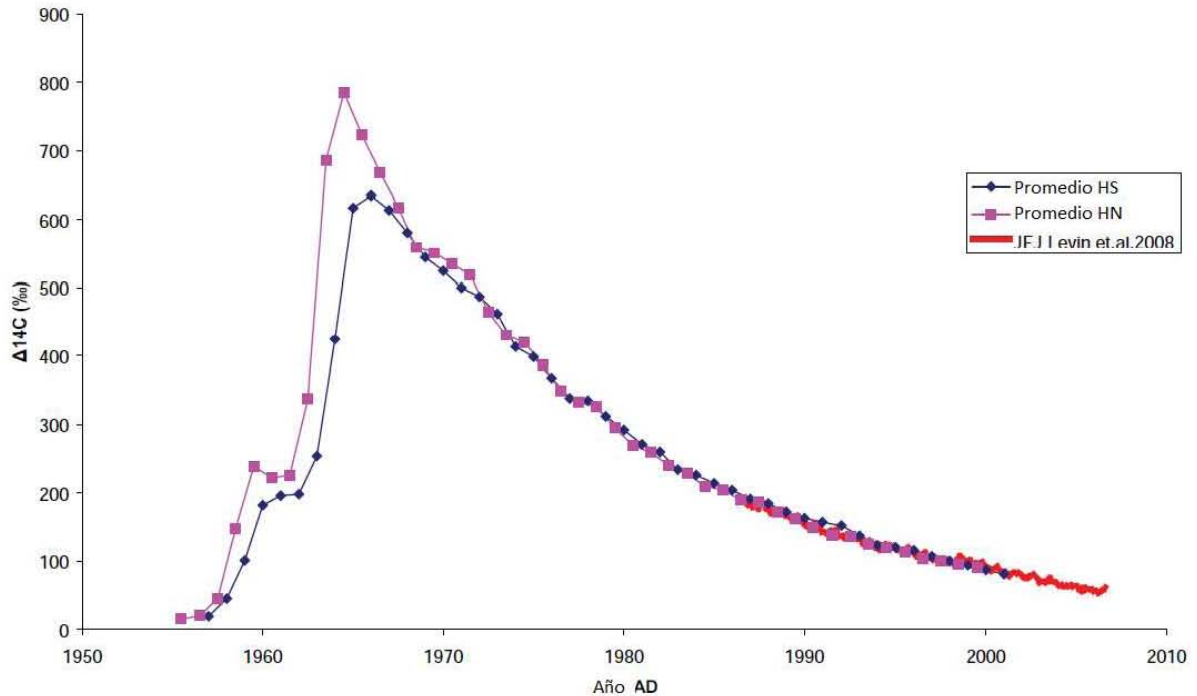


Figura 2-2: Pico de la bomba de ^{14}C . La medición de la concentración atmosférica de ^{14}C fue realizado por Hua y Barbetti, 2004 [6]. Imagen tomada de [3]

la concentración de ^{14}C atmosférico comenzó a disminuir debido principalmente a la absorción en el océano y en la biósfera [7].

2.2. Datación por radiocarbono

El método de datación por radiocarbono fue propuesto en 1946 por el químico estadounidense Willard Libby [8], en este método se supone que la concentración de ^{14}C atmosférico es constante en el tiempo. Por razones que ya han sido expuestas anteriormente, se sabe que hacer esta suposición es erróneo. Más aún, el valor de vida media $T_{1/2} = 5568$ años, usada por Arnold y Libby [9] es una cantidad que después se demostró errónea, ya que difiere alrededor del 3% del valor actualmente aceptado. Aún así, existe un acuerdo en el cual se utiliza este valor de vida media para datar. A la edad resultante de este proceso se conoce como *Edad Radiocarbono*, posteriormente se calcula la edad

calendario³, la cual es calibrada por medio de curvas, tal como se explicará más adelante.

Se considera que las bases de la técnica de datación son [10]:

- La atmósfera ha tenido la misma concentración de ^{14}C a lo largo del tiempo. Esto implica que la producción, el intercambio entre reservorios y la homogeneización en ellos es constante.
- Existe la misma concentración de ^{14}C en toda la biósfera.
- La muerte del ser vivo es el punto en el cual el intercambio de ^{14}C entre la atmósfera y él cesa.
- Después del término del intercambio, la concentración de ^{14}C disminuye únicamente debido al decaimiento radiactivo.

2.2.1. Convenciones y unidades importantes

Las edades calculadas con la técnica se expresan en términos de un conjunto de parámetros que han sido aceptados por la comunidad científica. Entre las convenciones se encuentran [11]:

- El uso del valor de vida media de *Libby* (5568 años), aún cuando la más exacta es cercana a 5730 años.
- El uso de estándares de ácido oxálico distribuido por el Instituto Nacional de Patrones y Tecnología (NIST) como un estándar contemporáneo para definir una concentración inicial de ^{14}C en la biósfera.
- Se define el año 1950 A.D. como el tiempo igual a cero.
- Se normaliza en todo tipo de muestras a un valor aceptado de $\delta^{13}\text{C}$, definido más adelante, para tomar en cuenta el fraccionamiento isotópico.

³ La edad calendario se refiere a un intervalo de fechas en la cual se estima que la muestra haya dejado de interactuar con su alrededor, causando un decremento en la concentración de ^{14}C .

Fraccionamiento isotópico

El fraccionamiento isotópico es un fenómeno que ocurre tanto en reacciones químicas como en procesos físicos, el cual se debe de tomar en cuenta en todas las mediciones de radiocarbono. El efecto del fraccionamiento isotópico está dado por la incorporación de los diferentes isótopos según su masas, dando como resultado el enriquecimiento de uno de los isótopos relativo a otro.

En el ciclo del carbono, el fraccionamiento isotópico ocurre cuando el carbono es transferido de una parte del ecosistema a otro. Por ejemplo, cuando el CO_2 es absorbido por las hojas de los árboles y por las plantas durante el proceso de fotosíntesis, más ^{12}C es absorbido que el ^{13}C , y el ^{13}C es absorbido en una concentración más alta que el ^{14}C [12].

El fraccionamiento isotópico ($\delta^{13}\text{C}$) se expresa como la desviación de la razón $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de la muestra comparada a la del estándar VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite), expresada en partes por mil:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}} \right] * 1000\text{‰} \quad (2-2)$$

En donde el valor $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}} = 1.12372\text{‰}$ [12].

Con el fraccionamiento isotópico se hace una corrección a la actividad calculada de la muestra. Primero se normaliza a la actividad que la muestra hubiera tenido si ésta fuese madera con $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$. Para esto se define el factor de fraccionamiento de ^{13}C ($\text{Frac}_{13/12}$):

$$\text{Frac}_{13/12} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{[\delta^{13}\text{C} = -25]}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_s} \quad (2-3)$$

El factor de fraccionamiento de ^{14}C ($\text{Frac}_{14/12}$) es aproximadamente el cuadrado del $\text{Frac}_{13/12}$ [12]. De esta manera la actividad específica normalizada de una muestra, A_{SN} , está dada por:

$$A_{SN} = A_S * Frac_{14/12} \approx A_s * (Frac_{13/12})^2 = A_s \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{[\delta^{13}\text{C}=-25]}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_s} \right)^2 \quad (2-4)$$

Usando la definición de $\delta^{13}\text{C}$ (ec. 2-2), la ecuación anterior (ec. 2-4) se escribe como:

$$\begin{aligned} A_{SN} &= A_S \left[\frac{\left(1 - \frac{25}{1000}\right) \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{VPDB}}{\left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}}{1000}\right) \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{VPDB}} \right]^2 = A_S \left[\frac{\left(1 - \frac{25}{1000}\right)}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}}{1000}} \right]^2 = A_S \left[\frac{0.975}{\left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}}{1000}\right)} \right]^2 \\ &\approx A_S \left(1 - \frac{2(25 + \delta^{13}\text{C})}{1000}\right) \end{aligned} \quad (2-5)$$

El último paso es una aproximación que ocasiona un error máximo del 1‰ para valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -35 y 3‰.

Estándares

En el proceso de medición por radiocarbono los resultados arrojados del análisis de cada muestra se comparan con estándares de actividad conocida. Por lo tanto se ha establecido un estándar absoluto, al cual se le asocia una *actividad absoluta* $A_{\text{abs}} = 226\text{Bq/kg C}$, definida como la actividad hipotética del carbón atmosférico del año 1950 [12], medida en 1950, suponiendo que la atmósfera no tiene perturbaciones del tipo antropogénico y normalizada a un valor $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$. Así, A_{abs} se expresa como:

$$A_{\text{abs}} = A_{1950[-25]} e^{\lambda_c(y-1950)} \quad (2-6)$$

donde $A_{1950[-25]}$ es la actividad específica de la atmósfera hipotética medida en 1950, normalizada con $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ que ha decaído al presente. En la exponencial se tiene λ_c , la cual es el valor de vida media (5730 ± 40 años). Finalmente y corresponde al año de medición.

El estándar utilizado actualmente en los laboratorios de radiocarbono es un ácido oxálico (OXA II), el cual, en 1950, tenía el 75.59 % de la actividad absoluta A_{abs} . Por lo tanto, la actividad específica del OXA II se mide y normaliza a un $\delta^{13}C = -25\text{‰}$ dando:

$$A_{ON} = A_{1950[-25]} = 0.7459 A_{OXAI} \left(\frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C_{OXAI}}{1000}} \right)^2 \quad (2-7)$$

Porcentaje de carbono moderno (pMC)

El porcentaje de carbono moderno (pMC) nos da un porcentaje de la cantidad de ^{14}C contenido en una muestra en comparación a la habida en la atmósfera hipotética de 1950, la definición de este parámetro es:

$$pMC = \frac{A_{SN}}{A_{abs}} * 100\% \quad (2-8)$$

Existe un parámetro adicional similar al pMC, este se conoce como *Fracción moderna* (F_m), el cual expresa el mismo concepto, son usados indistintamente el uno por el otro, se define como:

$$F_m = \frac{A_{SN}}{A_{ON}} \quad (2-9)$$

Edad radiocarbono

El decaimiento radiactivo nos dice que el número de radionúclidos disminuirá de forma exponencial (ec. 2-1). En términos de actividades, es equivalente escribir:

$$A_{SN} = A_{ON} e^{-\lambda t} \quad (2-10)$$

Además, dada la definición de fracción moderna, es equivalente:

$$F_m = e^{-\lambda t}$$

Como ya se ha mencionado, se toma el año 1950 A.D. igual a 0 BP (antes del presente) por convención para definir a la edad radiocarbóno:

$$\text{Edad radiocarbóno} = -\frac{1}{\lambda_L} \ln \left(\frac{A_{SN}}{A_{ON}} \right) = -8033 \ln F_m \quad (2-11)$$

donde $\lambda_L = 5568 \text{ años}^4$

Curvas de calibración

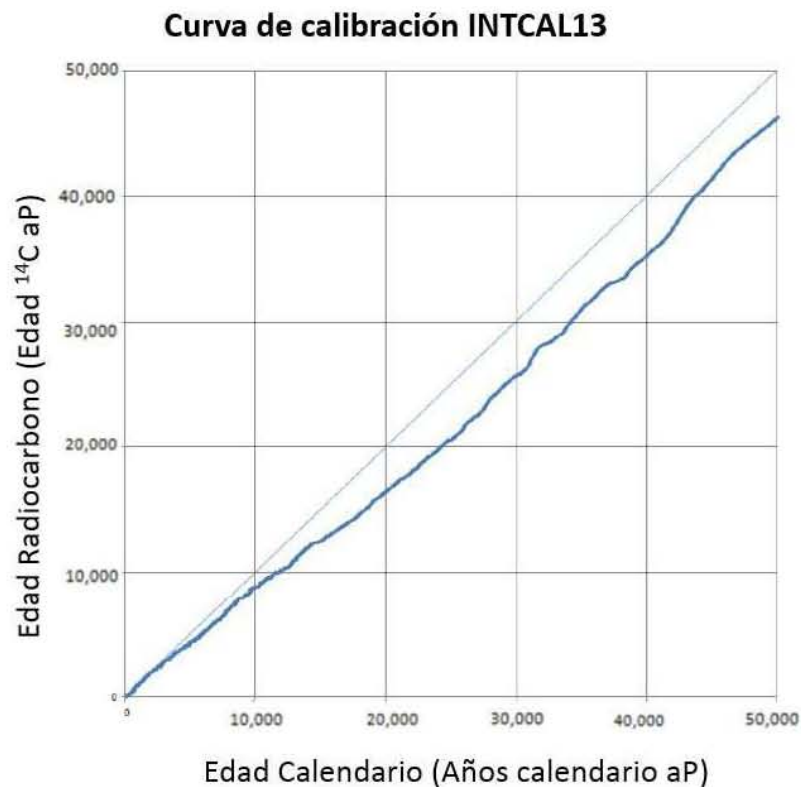


Figura 2-3: Curva de calibración *Intcal13* [13]. La línea recta se refiere a la correspondencia lineal entre la edad radiocarbóno y la edad calendario, sin embargo la relación real es la mostrada en la curva azul gruesa.

La edad radiocarbóno calculada con la expresión 2-11 no corresponde a una edad calendario exacta. Para hacer la correspondencia entre estas dos edades, existen curvas

⁴ El sufijo L significa que se usa la vida media medida por Willard Libby.

de calibración basadas en el cálculo de la concentración de ^{14}C atmosférico, tomando la concentración de ^{14}C en diferentes materiales, como árboles (dendrocronología) y espeleotemas [13]. De tal manera que se desarrollan curvas como la mostrada en la figura 2-3.

Las curvas son actualizadas regularmente para registrar las variaciones en la concentración de ^{14}C en la atmósfera. Es importante mencionar que estas curvas difieren según la zona geográfica.

2.3. Espectrometría de masas con aceleradores (EMA)

La técnica de espectrometría de masas con aceleradores(EMA) para datación por ^{14}C , a diferencia de la técnica de conteo por decaimiento, se basa en un espectrómetro de masas ultrasensible. Se desarrolló en la década de 1970, fue impulsada por el descubrimiento de la no formación de iones negativos estables por parte del ^{14}N , dado que la masa del ^{14}C es igual a la masa del ^{14}N en uno en 10^5 átomos, por lo cual sería casi imposible distinguirlos [14].

2.3.1. Fundamentos

Cuando una partícula cargada interactúa con un campo magnético o eléctrico, su trayectoria se modifica debido a la *fuerza de Lorentz* [15], $\mathbf{F} = q\mathbf{v}\times\mathbf{B}$, en donde v es la velocidad de la partícula con carga q en un campo magnético B . Esta modificación también es conocida como *rigidez magnética o eléctrica*.

La rigidez magnética ($B\rho$) de una partícula está dada por:

$$B\rho \propto \frac{\sqrt{ME}}{q}$$

o, lo que es lo mismo

$$B^2\rho^2 \propto \frac{ME}{q^2}$$

en donde B es el campo magnético, ρ es el radio de la trayectoria descrita por la partícula, M y q son la masa y la carga de la partícula y E su energía.

La rigidez eléctrica de una partícula ($\mathcal{E}\rho$) de una partícula se expresa como:

$$\mathcal{E}\rho \propto \frac{E}{q}$$

en donde \mathcal{E} es el campo magnético, ρ el radio de la trayectoria que sigue la partícula, q su carga y E su energía. Además, se puede seleccionar una velocidad (v) de la partícula, que se relaciona con la energía (E) con:

$$v \propto \frac{E}{M} = \frac{E/q}{M/q}$$

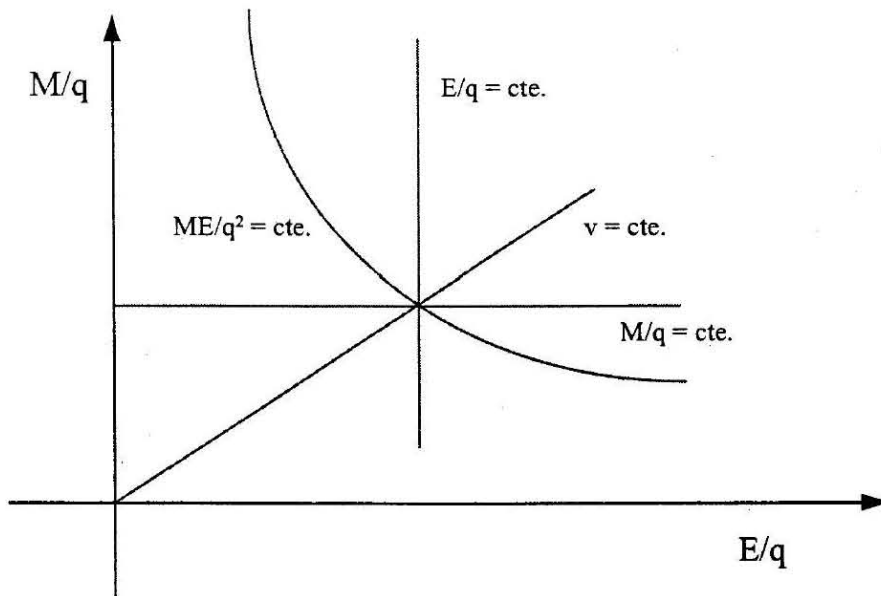


Figura 2-4: Restricciones en el espacio de fases (E/q , M/q)

Imponiendo condiciones a estas magnitudes, que a su vez solo involucran a las variables independientes E/q y M/q , se obtiene un efecto que se aprecia en la figura 2-4. En la cual:

- Una hipérbola representa la selección por rigidez magnética.
- Una línea vertical ilustra todas las partículas con el valor de E/q que sea de interés.
- Una línea recta que pasa por el origen para los iones que poseen una velocidad determinada.

Análisis con EMA

De esta manera, se han adecuado aceleradores tipo *Tandem* a los espectrómetros de masas convencionales⁵, se puede resumir la técnica de EMA aplicada a radiocarbono con la figura 2-5.

Todo el procedimiento descrito en la figura 2-5 arroja como resultado cuentas de ^{12}C , ^{13}C y ^{14}C , con las cuales se calculan las razones $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$. Entonces se puede calcular la actividad de una muestra mediante la aproximación:

$$\frac{N(^{14}\text{C})}{N(^{12}\text{C}) + N(^{13}\text{C}) + N(^{14}\text{C})} \approx \frac{N(^{14}\text{C})}{N(^{12}\text{C}) + N(^{13}\text{C})} \approx \frac{N(^{14}\text{C})}{N(^{12}\text{C})} \quad (2-12)$$

donde $N(^{12}\text{C})$, $N(^{13}\text{C})$ y $N(^{14}\text{C})$ es el número de núclidos de los diferentes isótopos en la muestra. Usando la aproximación 2-12, la ecuación 2-7 se puede reescribir como [12]:

$$\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{1950[-25]} = 0.7459 \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{OXAH}} \left(\frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{OXAH}}}{1000}}\right)^2 \quad (2-13)$$

Con lo anterior, se realiza el análisis descrito en la sección 2.2.1.

⁵ En el próximo capítulo se explica con más detalle el proceso del análisis del separador isotópico con el que cuenta el LEMA.

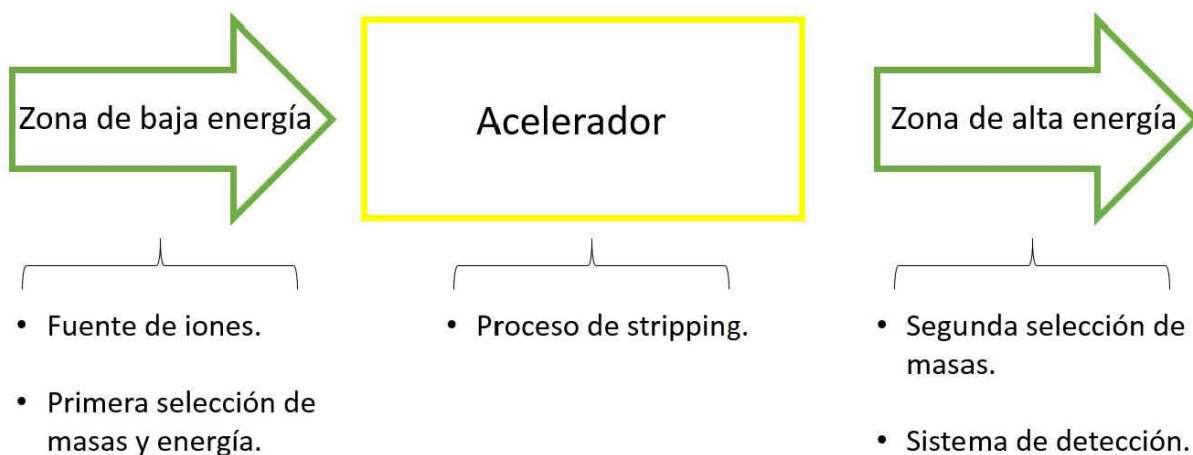


Figura 2-5: Diagrama general del funcionamiento isotópico. Se comienza en una fuente de iones, donde la muestra es impactada por átomos de cesio, lo cual produce que iones de carbono negativos sean arrancados de ella, son acelerados y enfocados hacia del primer selector de masas, el cual elimina cualquier otro ion con masa diferente a 12, 13 ó 14. La segunda parte se compone del acelerador, el cual acelera los iones del haz, además en la parte intermedia hay una reserva de argón, entonces se produce el fenómeno de *stripping*, el cual consiste en la eliminación de moléculas y un cambio de carga en los iones del haz incidente, con lo cual se produce una segunda aceleración. La tercera parte consiste en un segundo imán selector de masas, el cual dirige a los iones de masa 12, 13 y 14 hacia detectores.

Capítulo 3

Objetivos

3.1. Objetivo principal

Establecer un protocolo de procesamiento de muestras en forma de CO_2 para la obtención de grafito y su posterior análisis con EMA.

3.2. Objetivos particulares

- Poner en operación un sistema de muestreo automatizado, el cual fue adquirido con el propósito de preparar muestras de carbonatos, como conchas y foraminíferos, y carbono disuelto en agua para su grafitización y posterior análisis por radiocarbono. Adecuar este equipo para el procesamiento de muestras en forma de CO_2 .
- Diseñar y construir una línea de vacío para simular la preparación de muestras en forma de CO_2 de un laboratorio externo.
- Probar el desempeño de la línea mediante el uso de muestras de CO_2 de tanque y materiales de referencia internacionales.
- Grafitizar muestras en forma de CO_2 preparadas en la línea de vacío.

- Validar el procedimiento (reproducibilidad y exactitud) utilizando blancos y materiales de referencia internacional con contenido de ^{14}C conocido.

3.3. Hipótesis

Muestras con contenido de ^{14}C conocido preparadas en la línea de vacío, no mostrarán diferencias significativas post análisis entre aquellas que son preparadas de manera rutinaria en el LEMA con el sistema de grafitización AGE 3, descrito posteriormente.

Capítulo 4

Materiales y métodos

4.1. Laboratorio de Espectrometría de Masas con Aceleradores

El Laboratorio de Espectrometría de Masas con Aceleradores (LEMA), localizado en el Instituto de Física de la UNAM, fue inaugurado en Agosto del 2013, cuenta con laboratorios de limpieza, preparación y grafitización de muestras y el separador isotópico (Figura 4-1) con un acelerador tipo Tandetron de 1.0 MV de la marca High Voltage Engineering Europe (<http://www.highvolteng.com/>).

Gracias a la infraestructura con la que el LEMA cuenta, se logran analizar muestras de ^{14}C , ^{26}Al , ^{10}Be , ^{129}I y $^{239,240,242}\text{Pu}$ con una precisión aceptable, mostrada en la tabla 4-1.

Tabla 4-1: Resumen de pruebas de aceptación [16].

Razón isotópica	Presición de la razón (‰)
$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$	2.6
$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$	16
$^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$	12
$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	6.6
$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	5.2



Figura 4-1: Laboratorios con los que cuenta en LEMA: Laboratorio de preparación de muestras (arriba-izquierda), laboratorio de grafitización (arriba-derecha) y separador isotópico con un acelerador tipo Tandetron de 1.0 MV (abajo).

Una gran parte de las muestras que ingresan en LEMA tiene como objetivo su datación, es decir comparar los isótopos naturales del carbono contenido en ella y hacer el análisis comentado en el capítulo anterior. Para cumplir esto, se tiene un protocolo de preparación de muestras, el cual se divide en tres partes: pretratamiento químico, grafitización y estudio en el acelerador.

El pretratamiento químico tiene como finalidad extraer de la muestra el componente orgánico que tenga relación directa con su intercambio de carbono con el ambiente, mientras el organismo estuvo vivo.

En el laboratorio de grafitización se cuenta con cuatro equipos que permiten este

proceso de una manera semi automatizada: dos aparatos llamados *Equipo Automatizado de Grafitezación* (AGE 3¹), un analizador elemental *Vario Micro Cube* y un *sistema de manejo de carbonatos* (CHS²).

En este proyecto de tesis se trabajó únicamente con el AGE 3 y el CHS, cuyo funcionamiento se expone a continuación.

4.1.1. Sistema de manejo de carbonatos



Figura 4-2: Equipo de manejo de carbonatos CHS. Imagen tomada de [17]

El sistema de manejo de carbonatos [18] (Figura 4-2) permite la preparación de muestras de carbonatos de una manera rápida y automatizada. La liberación del CO_2 de los

¹ Por sus siglas en inglés: *Automated Graphitisation Equipment*

² Por sus siglas en inglés: *Carbonate Handling System*.

carbonatos se realiza en tubos con septum³ (*Exetainer*[®]) los cuales han sido previamente evacuados y rellenos con helio, mediante la adición de ácido fosfórico (H_3PO_4) y la presencia de calor.

El CO_2 producido es acarreado por medio de un flujo de He hacia el grafitizador (AGE 3), en su camino atraviesa una trampa de agua (pentóxido de fósforo, *Merck Sicapent*[®]) la cual evitará que la trampa de zeolita contenida en el equipo de grafitización se sature.

4.1.2. Equipo automatizado de grafitización (AGE)

El equipo automatizado de grafitización [19] produce grafito reduciendo el CO_2 transferido del CHS (o del producto de combustión hecho en un analizador elemental), con hidrógeno y Fe elemental como catalizador.



Figura 4-3: Equipo de grafitización automatizada AGE 3. Imagen tomada de [20].

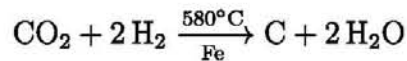
El reactor del AGE 3 consiste en un tubo Duran de 8 x 70 mm de base, al cual nos referiremos como tubo de reacción, y un tubo (Duran 4 x 50 mm) que, al ser enfriado, funciona como trampa de agua, en la parte superior, se colocan aproximadamente 5 mg de Fe elemental y se hace un acondicionamiento del mismo.

³ El tapón septum, hecho de hule, permite un aislamiento de la muestra al mismo tiempo que permite que sea perforado múltiples veces, sin que se deforme.

El acondicionamiento del hierro consiste en calentar en una atmósfera de aire a 500°C dentro del tubo de reacción que lo contiene, por 150 segundos, luego se reduce en tres pasos con hidrógeno puro a la misma temperatura. Este proceso tiene como objetivo remover cualquier rastro de carbón presente y activar el catalizador de hierro.

El proceso de grafitización comienza atrapando el CO_2 en una trampa de zeolita X13 ($1 Na_2O : Al_2O : 2.8 SiO_2$), elaborada de aluminosilicato, la cual permite la adsorción de las moléculas de CO_2 . Al calentar esta trampa a 450°C, el gas adsorbido es liberado y se expande hacia un reactor del AGE 3 (Figura 4-4).

Una vez traspasado el CO_2 , y para obtener un tamaño de muestra uniforme para cada uno de los reactores, se libera del reactor hasta alcanzar un valor de presión deseado⁴. Finalmente se agrega hidrógeno y se calientan los hornos hasta llegar a una temperatura de 580°C, para así producir la siguiente reacción:



La reacción anterior se conoce como *reacción de Bosch* [21], la cual se lleva a cabo en dos partes: la primera consiste en una reducción del CO_2 a monóxido de carbono, y la segunda es una reducción a carbono en forma de grafito.

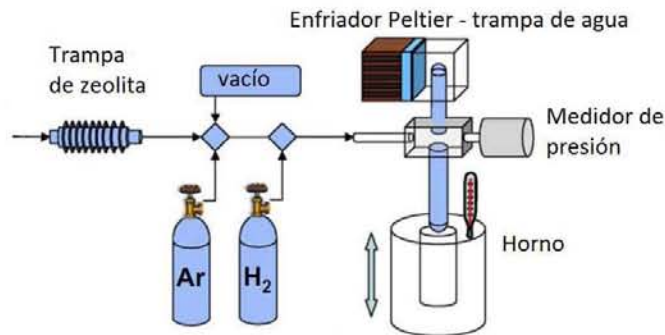


Figura 4-4: Esquema de funcionamiento AGE 3. Imagen tomada de [19]

⁴ El valor máximo de presión está dado por la masa máxima de carbono que se puede reducir, según los fabricantes del sistema AGE es de 1 mg.

4.1.3. Separador isotópico

El separador isotópico (Figura 4-5) se compone de tres partes principales: zona de baja energía, acelerador tipo Tandem y zona de alta energía.

El carrusel de ingreso al separador isotópico cuenta con 50 posiciones para cátodos sólidos. Mediante una bayoneta se ingresa a la fuente de iones cada uno de los cátodos para su análisis.

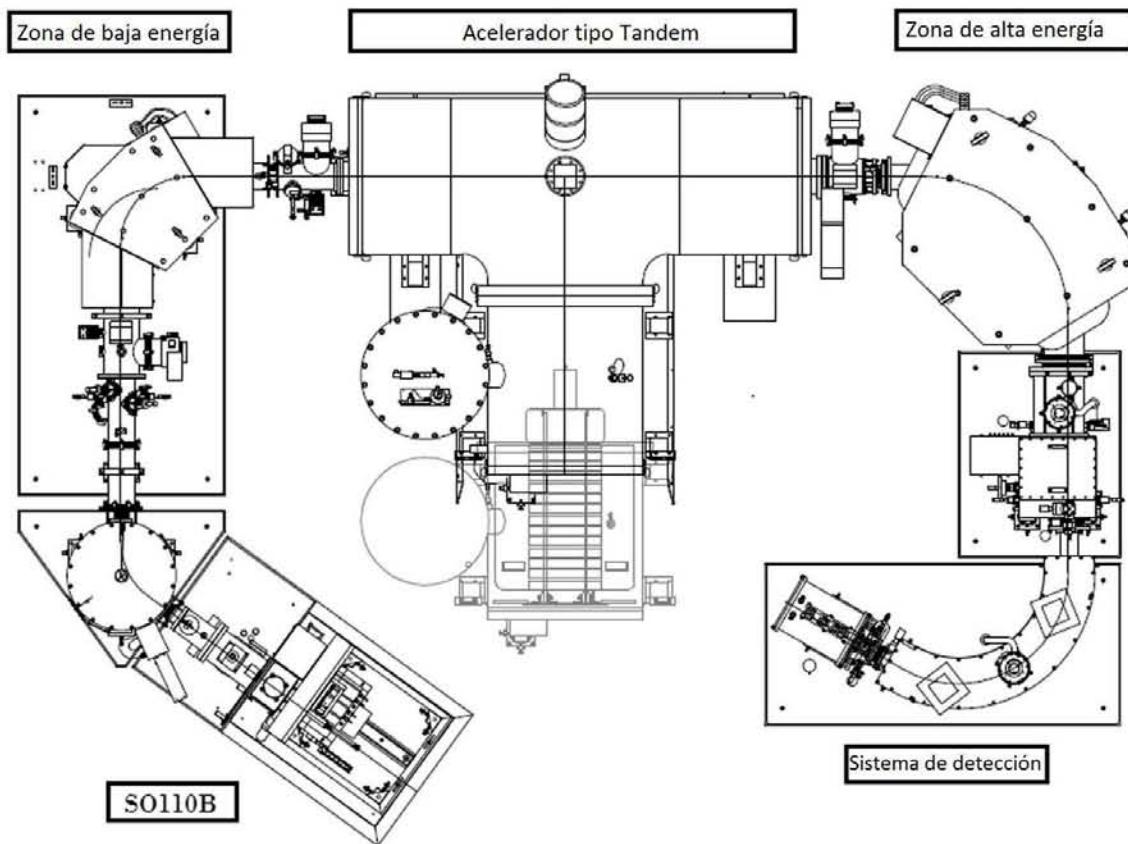


Figura 4-5: Esquema del separador isotópico HV. Imagen tomada de [16]

Zona de baja energía

Esta zona está formada por la fuente de iones, aquí se insertan las muestras a analizar y se generan los iones que componen el haz, el sistema de inyección, el cual a su vez está compuesto por un deflector electrostático y el imán selector de masas.

Fuente de iones

La fuente de iones del sistema AMS del LEMA tiene una capacidad de 50 cátodos, se colocan en un carrusel giratorio, y son introducidos a la zona de *sputtering* de uno en uno por medio de una bayoneta.

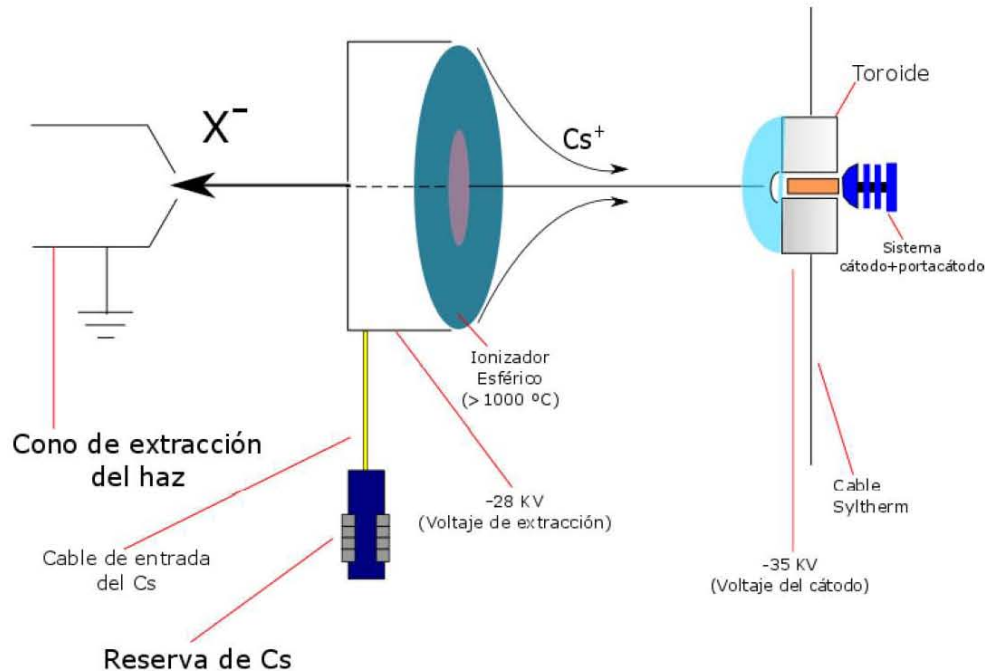


Figura 4-6: Esquema de la fuente de iones. Imagen tomada de [22].

En dicha zona, el Cs es calentado, ionizado y enfocado por medio de un ionizador parabólico hacia el cátodo, el cual está colocado justo en el centro de la esfera que forma el ionizador (figura 4-6), produciendo la erosión catódica (*sputtering*), lo cual quiere decir que átomos de carbono y partículas que forman la muestra son arrancados de ella y ionizadas negativamente. Los iones negativos son atraídos por el cono de extracción, formando el haz de interés.

Sistema de inyección

Antes de entrar en el acelerador el haz es sometido a una serie de elementos, los cuales permiten un transporte eficiente del mismo además de hacer una primera selección de

iones de interés, la primera es una lente tipo Einzel (figura 4-7), la cual consiste en un sistema de tres cilindros, en el que al central se le aplica una diferencia de potencial, mientras que los extremos son conectados a tierra, así se focaliza el haz sin alterar su energía [23].

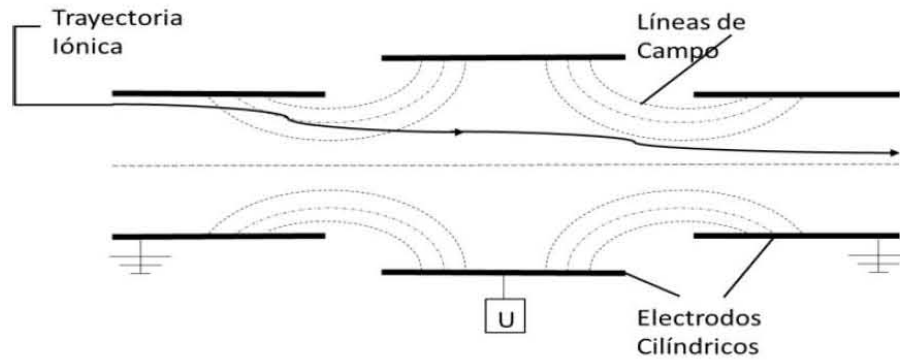


Figura 4-7: Lente tipo Einzel. Imagen tomada de [23]

Después de que el haz ha sido focalizado, es introducido a un deflector electrostático, el cual es del tipo esférico con dos placas paralelas conectadas, cada una, a una fuente de tensión, lo que garantiza la focalización en la dirección horizontal y vertical [23]. Los iones que atraviesen el campo entre ambas placas deben tener una energía dada por la ecuación [23]:

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

con V el potencial al que están sometidas las placas, r_1 , r_2 los radios de las placas y $d = r_1 - r_2$.

Posteriormente el haz es focalizado de nuevo por medio a una lente Einzel y por un tubo de dirección (*Y-Steerer*), un par de electrodos planos a los cuales se les aplica una diferencia de potencial para desviar el haz en el plano vertical, y así coincidir la trayectoria de éste con el centro del tubo de conducción.

A continuación el haz es sometido a un sistema de inyección secuencial (*Bouncer*), el cual está localizado junto al deflector magnético. Su función es administrar un potencial

electrostático por medio de dos placas planas, y así seleccionar diferentes isótopos para la inyección al acelerador con diferentes intervalos de tiempo de duración.

Acelerador

El LEMA cuenta con una acelerador tipo Cockroft-Walton (figura 4-8), el cual se compone por placas electrostáticas que aceleran el haz y lo dirigen hacia la zona de *stripping*, en ésta los iones negativos inyectados sufren un cambio de carga (de negativo a positivo), y las moléculas que logran pasar el primer filtro de la zona de baja energía se disocian debido a la colisión con argón, sufriendo una segunda aceleración.

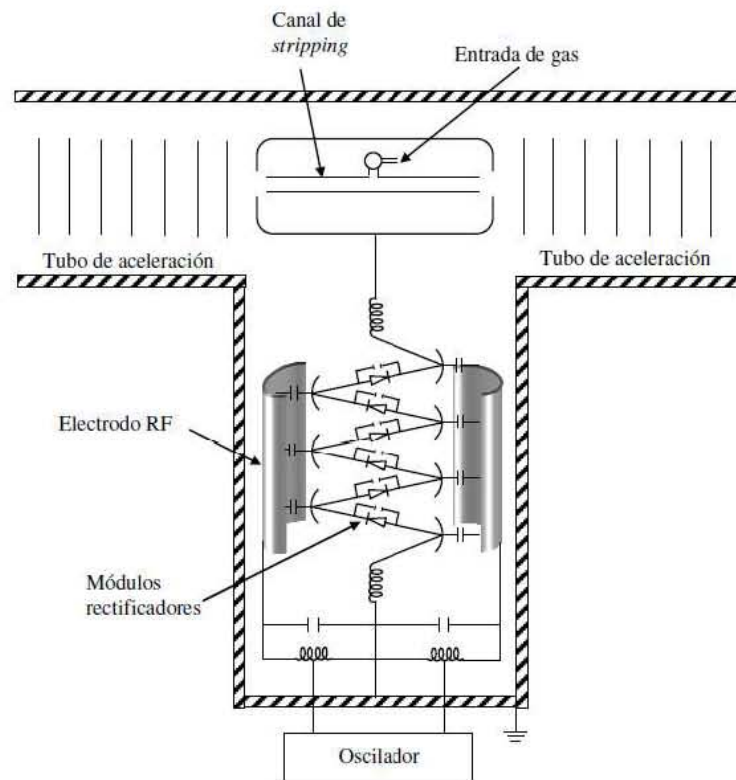


Figura 4-8: Esquema de un acelerador tipo Cockroft-Walton . Imagen tomada de [23]

A la salida de esta zona, los iones habrán ganado una energía dada por:

$$E = eV_I + eV(T) + qeV(T)$$

en donde E es la energía, e es la carga del electrón, $V[I]$ es el voltaje de la fuente de iones más el voltaje de extracción, V_T es el voltaje de la terminal del acelerador y q es el estado de carga de los iones de interés.

Zona de alta energía

Después de la zona del acelerador, el haz atraviesa una lente cuadrupolar, la cual enfoca en una dirección (horizontal o vertical) sin alterar su energía. Para conseguir un efecto totalmente focalizante, se hace pasar por una segunda lente cuadrupolar que tenga los gradientes inversos [23].

Se sigue un segundo deflector magnético, en el que se eligen valores de EM/q^2 , específicos al estado de carga $q=+2$, $M=14$ y la energía E , provista por la diferencia de potencial del acelerador.

Sistema de detección

El sistema de detección se compone por dos cajas de Faraday para medir corriente de ^{12}C y ^{13}C .

Para medir el número de átomos de ^{14}C en el haz, se somete a un segundo deflector electrostático, el cual sirve como filtro para homogeneizar el valor E/q , con el valor $q=+2$ y la energía E . Así, se dirige el haz hacia una cámara de ionización llena de gas isobutano. El gas frena las partículas, al mismo tiempo que se ioniza y se colectan los iones en dos electrodos en el interior de la cámara. El poder de frenado [24] (ecuación 4-1), donde v es la velocidad de la partícula, c es la velocidad de la luz, Z es el número atómico de la partícula y a y b son constantes dependientes del material, junto a la previa selección de $(M/q, E/q)$, ayudan a diferenciar de manera efectiva la masa y el número atómico de la partícula de interés (en este caso ^{14}C). De este modo, partículas diferentes al ^{14}C , con la misma masa de este átomo podrán ser descartadas.

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{aZ^2c^2}{v^2} \cdot \ln \left[\frac{bv^2}{c^2 - v^2} \right] \quad (4-1)$$

4.2. Diseño y operación de la línea de vacío

4.2.1. Técnicas de vacío

La acción de hacer vacío se define como el extraer el aire u otro gas contenido en un recipiente cerrado, de esta manera, el vacío se puede entender como la ausencia de material en un espacio limitado.

La unidad de presión en el sistema internacional (SI) es el pascal (Pa), la cual es equivalente a 1 Newton por metro cuadrado, aún así es muy común el uso del milibar(mbar) o del Torr como unidades de presión. La relación entre estas tres unidades es: 100 Pa = 1 mbar = 0.75 Torr.

El intervalo de vacío que se encuentra en las aplicaciones de las técnicas de vacío se extiende sobre más de quince órdenes de magnitud, por lo que es útil dividirlo en cinco regiones [25]:

Intervalo de vacío	Presión en mbar	Presión en Torr
Bajo vacío	1 a presión atmosférica	750 x 10 ⁻³ a presión atmosférica
Vacío medio	1 a 10 ⁻³	750 x 10 ⁻³ a 750 x 10 ⁻⁶
Alto vacío	10 ⁻³ a 10 ⁻⁸	750 x 10 ⁻⁶ a 750 x 10 ⁻¹¹
Ultra alto vacío	10 ⁻⁸ a 10 ⁻¹²	750 x 10 ⁻¹¹ a 750 x 10 ⁻¹⁵
Vacío extremadamente alto	menor a 10 ⁻¹²	menor a 750 x 10 ⁻¹⁵

Al trabajar con sistemas de vacío, es importante conocer conceptos básicos sobre el tema, por lo que a continuación se presenta una breve descripción de algunos de ellos.

Presión de vapor

Las moléculas que componen cualquier líquido o sólido poseen energía térmica que las mantiene en un estado continuo de vibración bajo la restricción de las fuerzas de ligadura.

En la superficie del líquido (o sólido), las moléculas están ligadas con una fuerza menor a aquellas en el interior del bulto debido a la asimetría del entorno, estas moléculas pueden escapar de estas fuerzas de ligadura y entrar en fase gaseosa, de tal manera que se puede decir que existe un flujo de evaporación continua desde la superficie, la cual depende del material y de su temperatura [25].

En un sistema cerrado en donde se encuentra un líquido y su vapor producido (figura 4-9), existe un flujo de evaporación constante J_E y de condensación J_C . Cuando el flujo de condensación alcanza su valor máximo, iguala en magnitud al flujo de evaporación (ecuación 4-2), produciendo una densidad constante en el volumen que contiene el sistema, de tal forma que el vapor ejerce presión en las paredes, a esta presión se le conoce como *presión de vapor*.

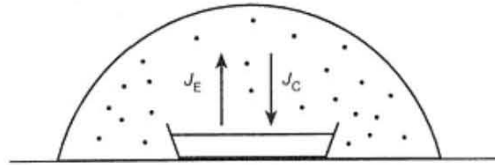


Figura 4-9: Equilibrio entre un líquido y su vapor. Imagen tomada de [25]

En condiciones donde se esté bombeando el sistema descrito anteriormente, el flujo máximo de evaporación de la superficie del líquido a temperatura T estará dado por [25]:

$$J_C = \frac{p_e}{\sqrt{2\pi mkT}} = J_E \quad (4-2)$$

donde p_e es la presión de vapor a la temperatura T y k la constante de Boltzmann.

Camino libre medio

El camino libre medio se refiere a la distancia promedio que una partícula puede viajar entre dos colisiones sucesivas con otras partículas. Para partículas idénticas, se tiene que [25]:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2\pi} P d_m^2}$$

donde k es la constante de Boltzman en J/K, T es la temperatura en Kelvin, P es la presión en pascales y d_m^2 es el diámetro de las partículas en metros.

Para la molécula de nitrógeno se tiene que $d_m = 3.7 \times 10^{-10}$ m, a temperatura ambiente (295 K), se tiene que $\lambda = 6.6 \times 10^{-3}/P$ cm, con P en mbar.

Tipos de flujos

La razón entre el camino libre medio (λ) y el ancho del canal donde el gas fluye (L), se puede usar para describir los tipos de flujos de los gases. Esta razón es conocida como el *número de Knudsen* [25]:

$$K_n = \frac{\lambda}{L}$$

El valor de este número caracteriza el tipo de flujo y le asigna un intervalo de presión particular. La tabla 4-2 muestra una clasificación de lo anterior.

Tabla 4-2: Resumen de los tipos de regímenes de flujo [26]. $P \cdot \lambda$ es la presión (P , en Torr) multiplicada por el camino libre medio (λ).

	Flujo viscoso	Flujo Knudsen	Flujo molecular
	Bajo vacío	Vacío medio	Alto / Ultra alto vacío
Rango de presión [Torr]	750×10^{-3} a presión atmosférica	750×10^{-3} a 750×10^{-6}	750×10^{-6} a 750×10^{-15}
Número de Knudsen	$Kn < 0.01$	$0.01 < Kn < 0.5$	$Kn > 0.5$
Número de Reynolds	Re < 2300 : laminar Re > 4000 : turbulento		
$P \cdot \lambda$ [Torr cm]	> 0.450	$0.450 > P \cdot \lambda > 0.0075$	< 0.0075

Flujo viscoso

En el flujo viscoso, también conocido como flujo continuo, existen colisiones entre

las moléculas del gas con una frecuencia mayor que las que tiene con las paredes del recipiente donde está contenido. En este caso, el camino libre medio de las moléculas es significativamente menor que las dimensiones del canal de flujo [26].

Se puede hacer una división del flujo viscoso en dos: flujo laminar y flujo turbulento (ver figura 4-2). Estos son caracterizados por el *número de Reynolds* [26]:

$$Re = \frac{\rho v l}{\eta}$$

en donde, ρ es la densidad ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), v la velocidad media ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), l la longitud del canal (m) y η la viscosidad ($\text{Pa}\cdot\text{s}$).

El flujo laminar se caracteriza por ser estratificado y fluir en capas paralelas de manera ordenada, mientras que el flujo turbulento es caótico, los componentes del flujo se mueven de manera desordenada y se promueve la formación de vórtices.

Flujo molecular

En el flujo molecular no existen interacciones entre las moléculas que componen el gas, en este caso el camino libre medio es significativamente mayor al diámetro del canal.

Este tipo de flujo es el que tendremos a la hora de manejar la línea de vacío, en particular a la hora de preparar las muestras a analizar.

Para simular el laboratorio externo⁵ se diseñó una línea de vacío con el propósito de utilizarla tanto para la preparación de muestras como para limpiar y traspasar el gas producido.

El diseño de la línea de vacío se basa en una construida previamente en el laboratorio [27], con la diferencia de que no es necesario⁶ que el sistema tenga una sección en la que se permita hacer la grafitización. Además se tomaron en cuenta a publicaciones como [28] y [29] para el diseño de la línea de vacío y protocolos de preparación de muestras del

⁵ Es decir, recrear condiciones distintas a las del LEMA en la preparación de muestras.

⁶ Es posible modificar la línea de vacío que se construyó para que las muestras en CO_2 sean grafitizadas (proceso de convertir CO_2 a grafito) en la línea, pero para los objetivos propuestos no es necesario.

laboratorio Keck-CCAMS de la Universidad de California Irvine disponibles en su página de internet.

Las características que se buscaron a la hora de diseñar la línea de vacío fueron:

- Sistema de bombeo que permita un nivel de alto vacío requerido en el proceso de preparación de muestras, además de que dicho sistema no produzca gases que puedan causar contaminación de las muestras durante el proceso de uso.
- Zonas aisladas con válvulas para cada elemento de la línea para evacuar los gases residuales sin afectar al gas muestra contenido en la línea.
- Construida de un material que permita un aislamiento con los alrededores, además de que no permita adherencia a él lo cual promueva la contaminación de la línea.
- Contener un sistema que permita la extracción del gas limpio a viales tipo Exetainer, los cuales contienen un tapón septum.

Dadas las características anteriores, la línea de vacío (Figura 4-14) fue construida⁷ de acero inoxidable 304, el cual es un material altamente anticorrosivo, lo cual permitirá eliminar efectos de memoria, además de que resiste los esfuerzos de las presiones y es muy poco permeable en el intervalo de vacío requerido.

Todo la tubería usada recibió un proceso de limpieza previo al ensamblaje, éste consistió en un lavado manual cuidadoso con agua destilada y *Extran*^{®8}, evitando usar fibras que puedan causar rasguños, después fueron sometidos al ultrasonido por cinco minutos. Finalmente se dejaron secar en una mufia a 60°C durante toda la noche.

Para las uniones vidrio metal de las trampas y los tubos se usó la resina epóxica para que éstas estuvieran libres de fugas.

⁷ Antes se mencionó que existía una línea de vacío hecha, ésta fue parcialmente desechada ya que contaba con fugas severas, las cuales no proporcionaban el nivel de vacío requerido. Las partes que fueron reutilizadas fueron las situadas en el dedo frío (ver Figura 4-14) y las válvulas, así como una parte de la tubería superior.

⁸ *Extran*[®] es un detergente libre de cloro compuesto de surfactantes aniónicos y no aniónicos y fosfatos.



Figura 4-10: Fotografía de línea para limpieza y traspaso de muestras con sistema de vacío.

Para el dispositivo de la aguja hermética se diseñó una base para la aguja de calibre 18, la cual permite evacuar la línea sin producir fugas cuando la aguja se encuentra dentro de un vial con septum.

El proceso de ensamblaje se realizó tomando precauciones para evitar dañar la tubería, ya que se usaron adaptadores y válvulas con férulas, los cuales si son apretados con demasiada fuerza pueden llegar crear micro fracturas en la tubería, con lo cual sería imposible alcanzar un nivel de alto vacío en la línea.

Las características físicas de la línea son: 1.65 metros de alto por 1.20 metros de ancho con un volumen de aproximadamente⁹ 1 litro.

⁹ Para realizar este cálculo se midieron los pedazos de tubería usados y también se buscaron los volúmenes en las especificaciones técnicas de los componentes usados y se sumaron.

4.2.2. Sistema de bombeo

El sistema de vacío usado cuenta con una bomba turbomolecular Agilent Turbo-V 8-M y una bomba rotativa de paletas de dos etapas Agilent DS 102 de apoyo.

Una bomba molecular consiste en una bomba de arrastre que se compone por una sucesión de arreglos de discos ranurados o aspas que giran entre los discos correspondientes del estátor (figura 4-11), entonces, el gas que está siendo evacuado ingresa a la bomba y es empujado por estas aspas de turbina, las cuales tienen una inclinación de 45° [26] lo cual genera un desplazamiento óptimo hacia la salida de la bomba. Mientras las sucesiones se encuentren más cerca de la salida, más pequeña será la distancia entre ellas, lo que asegura que la presión del gas aumente y pueda ser evacuado con ayuda de una bomba que funcione en condiciones de flujo laminar. Este tipo de bomba funciona únicamente en condiciones donde el flujo del gas es molecular.

La presión final mínima que es posible alcanzar con esta bomba turbomolecular es de 5×10^{-9} Torr¹⁰, dependiendo de las condiciones del sistema a evacuar.

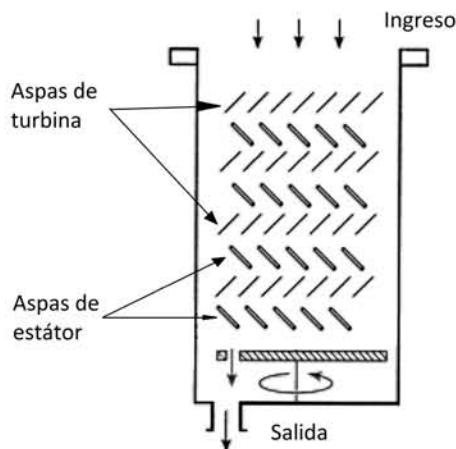


Figura 4-11: Esquema de una bomba turbomolecular

Por su parte, una bomba rotativa de paletas (figura 4-12) basa su funcionamiento en

¹⁰ Según las especificaciones técnicas mostradas en el sitio de internet <https://www.agilent.com/en-us/products/vacuum-technologies/high-vacuum-pumps/turbo-pumps/turbo-v-81-t>

un rotor ranurado excéntricamente colocado en un estátor cilíndrico, el cual cuenta con paletas situadas en las ranuras, estas paletas se encuentran en contacto continuo con las paredes del estátor, por lo tanto, al girar arrastran y comprimen el gas contenido en el espacio entre ellas haciendo que sea expulsado a través de una válvula de escape. Tanto el rotor como el estátor se encuentran inmersos en una película de fluido (generalmente aceite), el cual proporciona transferencia de calor a la carcasa de la bomba.

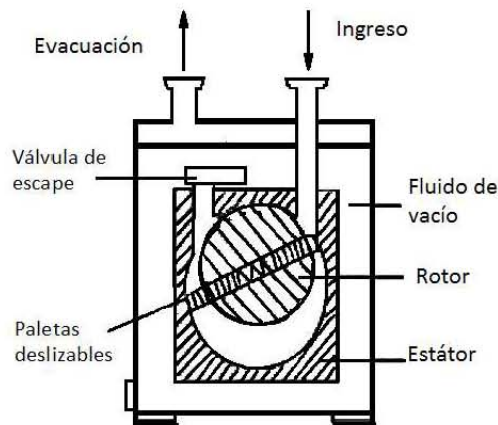


Figura 4-12: Esquema de una bomba rotativa de paletas

Las bombas rotativas de paletas de doble etapa funcionan con el mismo principio descrito en el párrafo anterior, la diferencia radica en que en este caso se cuenta con dos rotores ranurados conectados en serie, tal como lo ilustra la figura 4-13. Con esto se mejora el límite de presión final de la bomba ya que reduce posibles fugas filtradas por la parte trasera de la bomba.

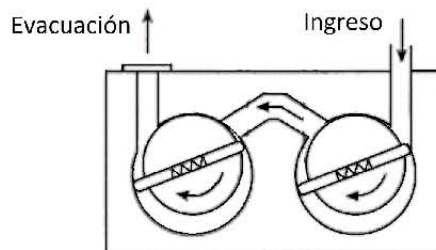


Figura 4-13: Esquema de una bomba rotativa de paletas de doble etapa

Con la bomba Agilent DS 102 es posible alcanzar una presión final de hasta 2×10^{-3} Torr¹¹.

4.2.3. Sistema de medición de vacío

Dado que se necesita saber que el nivel de vacío para asegurar que el proceso de traspaso se haga en condiciones en las cuales la muestra no se contamine, se montaron tres medidores de presión:

- Pirani 315 Sensor, un medidor que basa su funcionamiento en el hecho de que la conductividad térmica de un gas depende de la presión. El rango de operación de este medidor de presión es de 1.0×10^{-4} Torr a presión atmosférica¹².
- Sensor de cátodo frío MKS serie 21. El intervalo de este medidor es de los 10^{-2} a 10^{-10} Torrs, según indicaciones del fabricante. Los sensores de cátodo frío se basan en la probabilidad de ionización de gas, con la ionización como consecuencia de una descarga de alto voltaje de electrones, el cual tiene una dependencia con la densidad del gas.
- MKS Baratron® Type 626A, medidor de presión capacitivo, el cual, tal como su nombre lo indica, basa su funcionamiento en el cambio de capacitancia debido a la deformación causada por el cambio de presión en el sistema. El intervalo de este medidor es de 0 a 1000 Torr, según las especificaciones del fabricante. Es importante mencionar que éste es el único tipo de medidor de vacío utilizado que no depende de la composición del gas residual a medir.

¹¹ Según las especificaciones técnicas del fabricante mostradas en el sitio <https://www.agilent.com/en-us/products/vacuum-technologies/primary-medium-vacuum-pumps/rotary-vane-pumps/ds-102-114-liters-min>.

¹² El límite inferior depende del controlador usado. En nuestro caso el límite inferior de medición es de 1.0×10^{-3} Torr.]

4.2.4. Preparación de las muestras

Como ya se mencionó anteriormente, esta línea se utilizó para producir estándares, los cuales requieren una preparación específica, esto no implica que el proceso descrito a continuación no pueda ser utilizado para la preparación de cualquier tipo de muestra para ser analizada posteriormente, esto último se discutirá en el capítulo 5.

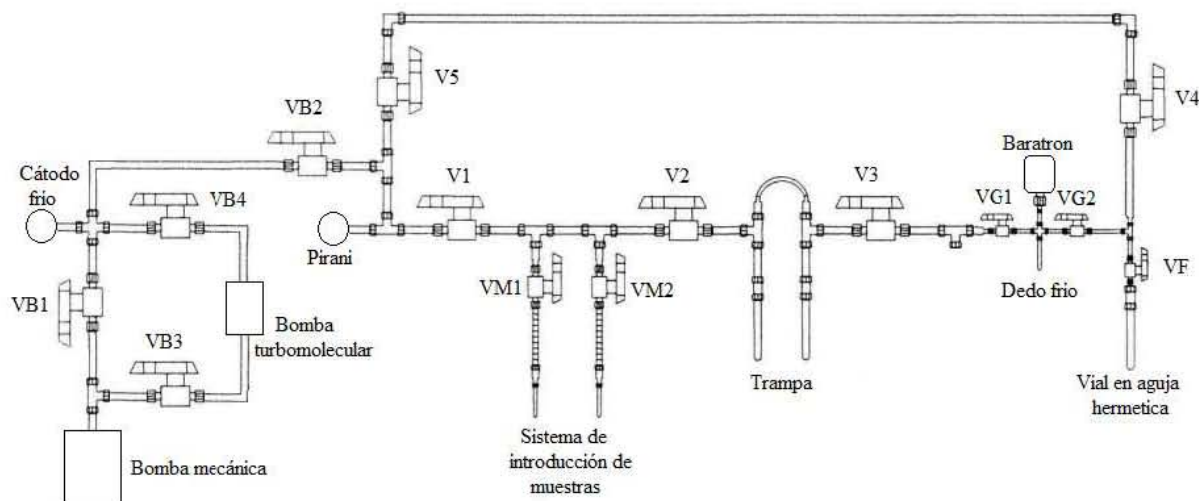
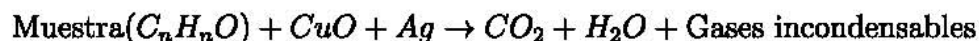


Figura 4-14: Esquema de línea para limpieza y traspaso de muestras con sistema de vacío.

Producción de muestras en la línea de vacío

El proceso de conversión de una muestra orgánica a grafito se puede dividir en cuatro etapas: limpieza de la muestra, producción de CO_2 , purificación y reducción a grafito.

En resumen, el CO_2 es producido mediante una combustión a alta temperatura en vacío. La siguiente expresión ilustra la reacción de combustión [30]:



El óxido de cobre proporciona el oxígeno para la combustión y la plata retiene el azufre y los halógenos [31].

Se propuso producir dos tipos de estándares: Ácido Oxálico II (OXA II) y Ácido ftálico (PA BL), ya que su análisis nos dará información sobre la limpieza de la línea de vacío.

Además se traspasaron y grafitizaron muestras de CO_2 de tanque, cuyo valor de $\delta^{13}C = -41$, y su concentración de ^{14}C es nula. Se etiquetaron estas muestras como CSW. El análisis de estas muestras nos indicará, igual que los blancos estándar, el grado de limpieza de la línea de vacío.

Para la producción de 4 estándares dentro de un solo tubo de cuarzo de 6" de largo x 6 mm de diámetro externo, limpiados previamente quemándolos a $550^\circ C$ por 4 horas, se realiza el siguiente procedimiento:

1. Se mide la masa dependiendo del tipo de estándar:

a) OXA II: 18 mg.

b) PA BL: 7 mg.

Se coloca en el tubo de cuarzo antes mencionado.

2. Se agregan 180 mg de CuO al tubo y un hilo de plata de una longitud aproximada de 5 cm. Los materiales deben ser manipulados con utensilios diferentes para evitar contaminación cruzada. Se etiquetan con un marcador permanente comercial.

3. Se coloca en el sistema de introducción de muestras (figura 4-14) y comienza la evacuación:

a) Se enciende la bomba mecánica manteniendo todas las válvulas abiertas, excepto las que mantienen aislada a la bomba turbomolecular (VB3, VB4), así como V5 y V2. De esta manera aislamos la zona de introducción de muestras. También se debe mantener cerrada la válvula de la entrada que no se esté utilizando.

b) Una vez alcanzada una presión de aproximadamente 4×10^{-3} Torr se cierra VB1 y se abren VB3 y VB4, en este paso se incrementa un poco la presión

(aproximadamente cambia a 2×10^{-2} Torr), entonces se tiene que esperar a que regrese al valor anterior, este proceso toma alrededor de 30 segundos, enseguida se prende la bomba turbomolecular. Toma unas 4 horas para obtener un valor de presión del orden de 10^{-6} Torr, la cual es la presión buscada.

c) Una vez que la presión es la deseada se procede a sellar el tubo con un soplete de gas butano y O_2

4. Al sellar el tubo se deben usar lentes con protección UV, ya que cuando el tubo de cuarzo se calienta emite luz, ultravioleta que puede causar quemaduras en la retina. Los pasos a seguir son los siguientes:

a) Se cierra la válvula en la cual se haya introducido el tubo de cuarzo, también se debe apagar la bomba turbomolecular, para lo cual se cierran VB4 y VB3, con esto se protege de un flujo en sentido contrario que pueda dañar la bomba, y después apagarla con su controlador.

b) Después del paso anterior la presión comenzará a incrementarse, cuando la medición sea notable en el Pirani, se deben abrir las válvulas VB1 y VB2, así comenzará a mantener el vacío la bomba mecánica.

c) Se abren los tanques de oxígeno y de gas LP.

d) Se abre el regulador de la perilla roja del soplete, el cual permite la salida de gas LP, y se enciende con ayuda de un encendedor. Se debe de tener una llama de aproximadamente 20 cm.

e) Se abre el regulador de oxígeno (perilla verde del soplete), y se ajusta hasta que la parte azul de la llama sea de 3 centímetros aproximadamente.

f) Una vez que se cumple lo anterior, se acerca la llama al tubo a una distancia de 3 cm de la válvula, evitando hacer contacto con cualquier otro elemento de la línea. Se rota la posición de ésta para formar una zona circular uniforme alrededor del tubo, la cual, al ser observada a través de los lentes, se verá de

color verde. Si no se observa dicha zona, es necesario regular el oxígeno y el gas LP para que la llama sea más caliente (la zona azul de la llama deberá ser más grande).

- g) Una vez que la zona blanca es muy intensa, significa que el tubo de cuarzo está suficientemente suave para poder jalarlo lentamente hacia abajo y deformarlo, de tal manera que se comience a separar en dos partes. Es muy importante que este proceso se haga sosteniendo de la parte inferior del tubo, ya que estará muy caliente. Se tuerce mientras se jala de ese modo se logrará dividir en dos partes selladas, asegurando así que el vacío no se pierda.
- h) Ya separado de la línea el tubo de cuarzo, se pasa la flama por la parte separada del tubo, para hacer una punta más suave, y resistente a fracturas durante su manejo.
- i) Finalmente se cierran los reguladores de oxígeno y de gas LP del soplete, en ese orden, y los respectivos tanques.

5. Ya que la muestra se encuentra en el tubo al vacío, se etiqueta con un marcador resistente a altas temperaturas.
6. La línea está diseñada para sellar dos tubos a la vez. Se deben repetir los pasos anteriores para cada nueva muestra.
7. Una vez que se tiene el número de muestras deseado, son introducidas a una mufla a 900°C por 3 horas. Se deben cubrir en tubos de cerámica, esto los protegerá en caso de que alguno explote.

Después de tener todas las muestras en forma de CO_2 se traspasaron de los tubos de cuarzo a viales de 12 ml con tapa septum. Para esto se tiene que vaciar la línea de nuevo con la bomba turbomolecular, siguiendo los pasos descritos en los párrafos anteriores. Además se preparó una mezcla criogénica ($\sim -76^\circ C$) compuesta de alcohol y nitrógeno

líquido (NL), así como vasos Dewar llenos de NL. También tiene que estar conectado el tubo flexible (rompedor) en el sistema de introducción de muestras.

Se hace una pequeña fractura al tubo con un corta vidrio a la altura donde se desee cortar, se tiene que colocar en esa altura un tubo metálico colocado en el adaptador Swagelok® correspondiente al sistema de introducción de muestras, el cual permite que el proceso de romperlo sea más fácil.

Los pasos para el traspase de muestra son:

1. Se inserta en el sistema de introducción de muestras el tubo de cuarzo y se abre la válvula VM1 ó VM2, dependiendo en cual entrada se haya insertado, se comienza a evacuar el sistema manteniendo V2 Y V5 cerradas, así se optimizará este proceso.
2. Una vez el medidor de presión Pirani marque 2×10^{-3} Torr se abren V2 y V5, y se espera a que la línea se vacíe¹³.
3. Se colocan los vasos Dewar llenos de NL en la trampa, se cierran VB2, V5 V3 seguido a esto se rompe el tubo insertado en el sistema de introducción de muestras. La presión en el medidor dará un pequeño brinco, lo cual indicará que el tubo está lleno de gas, y después de unos segundos comenzará a disminuir debido a la deposición del gas. La presión medida no llegará a un valor de 2×10^{-3} Torr, ya que también hay gases incondensables presentes. Se registra este valor de presión debida a los gases incondensables, y una vez registrados se vacía la línea de nuevo.
4. Una vez que el gas se encuentra en la trampa, se cierran V2 y V3, a continuación, se cambian los vasos Dewar llenos de NL por los que contienen la mezcla criogénica, de esta manera se liberará el CO_2 del gas, manteniendo el agua congelada.
5. Ahora se tiene que traspasar el CO_2 liberado a la sección del dedo frío, esto se hace colocando un vaso Dewar tal que haga contacto con el dedo frío y manteniendo las válvulas V3 Y VG1 abiertas y VG2 cerrada. El medidor Baratrón cambiará

¹³ Regrese a un valor de 2×10^{-3} Torr.

rápidamente de su mínimo valor (~ 0.6 Torr) a otro, pero después de pocos segundos comenzará a disminuir de nuevo. Una vez que haya llegado a su valor mínimo, se cierran las válvulas VG1 y VG2.

6. Se retira el vaso Dewar del dedo frío y se deja calentar a temperatura ambiente, se puede agilizar este paso frotando el tubo con un guante. Una vez, que se alcance un equilibrio en la medición del Baratrón, se registra el valor etiquetándolo como *presión total*.
7. En este punto podemos insertar un vial con septum *Exetainer*[®] de 12 mL, con un movimiento paralelo a la aguja. Ahora, ya que tenemos VG1 y VG2 cerradas, abrimos V5, V4 y VF, de esta manera evacuaremos el vial.
8. Dado que el volumen del arreglo del dedo frío es conocido (~ 10 mL), se puede calcular el contenido de carbono en el CO_2 en él (ver apéndice A).
9. Si la presión en el medidor Baratrón es un múltiplo entero de 154 podemos expandir el gas en el dedo frío hacia las zonas laterales a éste, hasta que encontremos el arreglo óptimo¹⁴. Si la presión es menor o igual a dos veces 154 Torr, se traspasa al vial en aguja hermética. En este paso se recomienda usar un vaso Dewar lleno de nitrógeno líquido para traspasar de una zona a otra de manera eficiente el CO_2 . Se registra la presión que tuvo el gas que en este momento se encuentra en el vial, medida en el dedo frío por el baratrón.
10. Finalmente etiquetamos cada vial con el tipo de muestra traspasada, y un número, si es que se obtuvieron más de un vial por cada tubo.

¹⁴ Es decir, el que haga que los viales que se planean llenar tengan una presión tal que sea aproximada a 154 Torr si estuviese en el dedo frío.

4.3. Preparación y análisis de muestras

Una vez obtenidos los viales con las muestras que nos interesaban, se procedió con el proceso de grafitización, el cual involucró el uso de dos equipos: el *Sistema de Manejo de Carbonatos* (CHS) y el *grafitizador automatizado* (AGE 3)(Figura 5-3).

4.3.1. Grafitización de las muestras

Además de hacer la grafitización de las muestras en forma de CO_2 y con el propósito de probar este arreglo (Figura 5-3), se procesaron muestras de carbonatos estándares: AIEA C1 y AIEA C2, descritas en el capítulo siguiente.

En el 2015 fue adquirido este sistema para manejo de carbonatos, el cual permite analizar de manera eficiente y automatizada muestras este tipo, además, junto a la línea de vacío, permite analizar muestras en forma de CO_2 que han sido preparadas en laboratorios externos.

El sistema CHS (Figura 5-3) permite la preparación de hasta 42 muestras, de las cuales se grafitizan de 7 en 7, ya que es el número de reactores que tiene el equipo AGE 3.

La preparación de muestras de carbonatos fue como sigue:

1. Se pesa al rededor de 8.3 mg de muestra en polvo y se deposita en viales *Exetainer*[®] de 12 ml.
2. Se depositan en la gradilla que se encuentra en la bandeja del CHS.
3. Se ajusta la temperatura de la bandeja a 70°C.
4. Con la aguja montada en el brazo del CHS, se purgan los viales por 5 minutos con He, lo cual asegura tener una atmósfera inerte dentro del vial.
5. Se inyecta por medio de una jeringa que se monta en el brazo del sistema 0.5 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4) en cada vial.

6. La reacción toma al rededor de 30 minutos para completarse, una vez completada se monta de nuevo la aguja en el brazo y comienza el traspaso de las muestras hacia el AGE 3.

Para las muestras en forma de CO_2 solamente se colocan en la bandeja a temperatura ambiente y son traspasadas hacia el AGE 3.

En el AGE 3 las muestras son grafitizadas, este proceso tiene un duración de 2 horas para 7 muestras, y su producto final es carbono en forma de grafito depositado en el polvo de Fe [21].

Finalmente el producto de la reacción es prensado en cátodos de aluminio, montado en el portacátodo (Figura 4-15) y colocada en el carrusel de la fuente de iones.



(a) Prensa hidráulica.



(b) Cátodo de aluminio con muestra.



(c) Cátodo de aluminio con muestra montado en portacátodo.

Figura 4-15: Imágenes relacionadas con el proceso de prensar. Esto se lleva a cabo en una prensa hidráulica (a), en la cual se forma una pastilla con la muestra dentro de un cátodo de aluminio(b), finalmente se monta en un portamuestra (c).

4.3.2. Optimización de parámetros del separador isotópico

Una vez que se tiene un carrusel armado¹⁵, es necesario hacer una optimización de los parámetros involucrados en el sistema del separador isotópico.

A continuación se presentan los valores óptimos de los parámetros del separador isotópico, tomados de una tesis realizada en el LEMA [23].

¹⁵ Es decir, un número de cerca de 50 muestras que tengan aproximadamente la misma masa, entre ellas estándares y blancos.

Zona de baja energía

En la zona de baja energía tenemos que elevar la temperatura de la reserva de Cs hasta un intervalo de 90-110°C, de forma que éste pase de líquido a vapor y así ingrese a la zona donde se encuentre con la superficie del ionizador. A continuación se hace pasar una corriente de 17.9 A por el ionizador, lo que provoca que este se eleve a una temperatura de aproximadamente 1100°C. Tanto el ionizador como el toroide que soporta al cátodo con la muestra se encuentran a diferencias de potencial de -27.72 kV para el ionizador (voltaje de extracción) y de -35 kV para el toroide (voltaje del cátodo). De esta manera se logra que el fenómeno de *sputtering* se haga de manera óptima.

A continuación se optimiza la transmisión del haz a través de un Y-Steerer y una lente Einzel, el resultado es el maximizar la corriente detectada en la cámara de Faraday colocada en esta zona. Los valores de voltaje óptimos son: -20.7 V para el Y-Steerer y 16.500 kV para la lente Einzel.

Finalmente se optimiza la transmisión del haz en el espectrómetro de baja energía. Lo primero es el deflector electrostático, en el cual se aplica un voltaje que entre los 3.96 kV y 3.99 kV. La sección siguiente consiste en un Y-Steerer y un lente Einzel. Para el Y-Steerer el valor óptimo se encuentra en -75.9 kV y para la lente Einzel es de 17.586 kV. En el imán de baja energía se debe considerar el sistema de *Bouncing* o inyección secuencial, para ello se busca optimizar la transmisión del haz variando la corriente suministrada al imán. El pico de máxima transmisión se encuentra en 48.79 A. Lo siguiente es determinar los parámetros de la inyección secuencial, la cual consiste en dos placas electrostáticas que se someten a una diferencia de potencial, de manera que se pueden seleccionar diferentes isótopos en la inyección al acelerador sin variar la corriente suministrada al deflector magnético. Así mismo se determina el intervalo de tiempo al cual la diferencia de potencial es aplicada para cada medida del isótopo de interés. Los parámetros utilizados son los mostrados en la tabla 4-3.

Tabla 4-3: Parámetros usados en el *Bouncer* del deflector magnético

Isótopo	Voltaje <i>Bounce</i> [V]	Tiempo [mseg]
¹² C	2939.9	0.100
¹³ C	-0.7	0.100
¹⁴ C	-2500.4	9.75

Acelerador

En el acelerador el parámetro a optimizar es el de la presión del gas stripper, esto depende de los estados de carga que las partículas del haz adquieran durante el proceso de *stripping*. El estado de carga con el cual se determinó la presión del gas fue 2+, a 18 μ bares del gas stripper. Así, se logra una transmisión mayor del 55 %.

Zona de alta energía

En la zona de alta energía lo primero a calibrar es el deflector magnético de esta sección. La detección de estos isótopos al ser casi-simultánea se tiene que optimizar para los tres. El valor óptimo se obtiene con un valor de corriente de 152.77 A.

Lo siguiente es el deflector electrostático, el valor óptimo, es decir, con el cual la transmisión del haz es máxima, de la diferencia de potencial aplicada es 58.24 kV.

Finalmente se varía la presión en el detector de gas, ya que al escoger un estado de carga $q=+2$ es el Li₂ el principal contaminante. Gracias a que el poder de frenado depende del número atómico de las partículas (expresión 4-1), con la presión óptima se podrán distinguir entre contaminación y partículas de interés. El valor óptimo registrado es 9 mbares con una membrana de nitruro de silicio de 75nm en el detector.

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1. Caracterización de la nueva línea de vacío

En el análisis de ^{14}C es importante asegurar que las muestras preparadas en una línea de vacío no serán contaminadas con CO_2 moderno adquirido del ambiente. Por eso es muy importante verificar que la línea no presente fugas y se alcance un buen vacío. Este vacío debe mantenerse durante el tiempo que requiera la purificación de los gases.

Las pruebas de fuga de la nueva línea de vacío se realizaron determinando el vacío alcanzado y el tiempo que éste se mantenía en cada sección de la línea. Una vez que se verificó que cada sección presentaba un buen sellado, se midió el vacío alcanzado por la línea entera. La presión más baja que se alcanzó en la línea de vacío al mantener todas las válvulas abiertas, excepto aquellas que conectan con la atmósfera, fue de 1.8×10^{-5} Torr en un tiempo de 6 horas. Un valor de presión aceptable de 2.5×10^{-5} Torr, en la porción de la línea que se utiliza para limpiar la muestra, se alcanza en solo 2 horas bajo condiciones normales¹.

¹ Nos referimos que solo se evacúa atmósfera.

5.2. Comparación del volumen de CO_2 del dedo frío de la línea con el volumen en los reactores del AGE

Es importante controlar la presión del gas que se va a introducir al AGE, ya que éste está programado para grafitizar muestras que contengan hasta 1 mg de carbono. Lo anterior se constante en la presión de los reactores, ya que suponiendo que su contenido es solamente de CO_2 , al alcanzar una presión mayor a los 1000 mbares, una válvula liberará el contenido excedente, ocasionando un desperdicio de muestra.

La función del dedo frío de la línea de vacío es coleccionar el CO_2 que se va a transferir al vial con septum y que será llevado al AGE. El volumen del dedo frío se conoce y la presión medida en el baratrón del dedo frío nos permite conocer la masa de CO_2 coleccionada. Se realizó una comparación entre la presión registrada en el volumen del dedo frío de la línea (de aprox. 10 ml) y en el reactor del AGE, para distintas masas de CO_2 . Esta gráfica se generó usando todas las muestras preparadas en la línea de vacío y grafitizadas en el sistema CHS+AGE y se muestra en la figura 5-1. De esta manera se pudo calcular la presión óptima medida en el dedo frío para la cual se obtiene el mejor rendimiento a la hora transferir la muestra a los reactores del AGE.

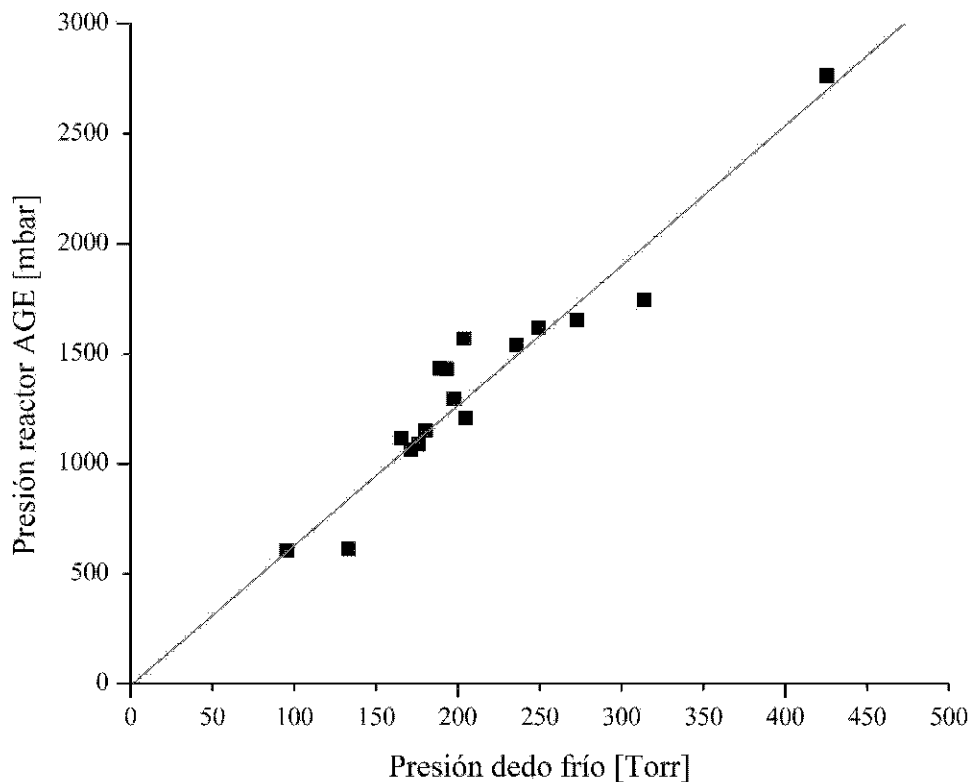


Figura 5-1: Gráfica de la relación entre las presiones medidas en el dedo frío y en el reactor del AGE para cada muestra transferida en la línea. La línea roja muestra el ajuste lineal con $F(x) = (6.43 \pm 0.50)x + (-19.39 \pm 109.97)$, con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.90581$.

Del ajuste lineal mostrado en la figura 5-1 podemos calcular el valor óptimo de la presión del dedo frío. Suponiendo que $F(x) = 1000$ mbar para obtener 1 mg de carbono, resulta un valor de 158.72 ± 29.47 Torr. Aunque sea un valor óptimo obtenido experimentalmente, en la práctica no es aconsejable intentar extraer volúmenes de CO_2 con esa presión, dado que puede resultar imposible debido a la configuración de la línea de vacío. Ésta no cuenta con un dispositivo que permita regular el flujo de gas cuando es introducido a la zona del dedo frío. Sin embargo, este valor sirve de referencia ya que proporciona un intervalo para el cual la presión medida en el dedo frío permite obtener un buen rendimiento en el AGE.

El valor teórico calculado en el apéndice A (154.7 Torr), el valor óptimo calculado con el ajuste lineal de los datos obtenidos resulta ser mayor; esto puede atribuirse a que en el AGE se reporta una pérdida de volumen de hasta el 10 % [19], aunque en realidad la diferencia de volúmenes corresponde a solo 0.1 mg de carbono.

5.3. Validación de la medición en el sistema EMA

Para corroborar que las corridas en el acelerador son adecuadas, se verifica que los valores característicos de los estándares internacionales sean reproducidos. Para este objetivo se utilizaron los estándares: OXAII, PA BL, VIRI F y VIRI H. Como se mencionó en el capítulo 4, para asegurar que los resultados de diferentes laboratorios sean equivalentes, el ácido oxálico OXAII se usa como referencia y los valores de otros estándares y muestras están siempre referidos a él. El ácido Ftálico (PA BL) es un material que no contiene ^{14}C . Por lo tanto el contenido de ^{14}C que presente el blanco debe ser sustraído para cada muestra. Tanto el VIRI F como el VIRI H son estándares proporcionados a los laboratorios especializados para hacer una verificación independiente de los procedimientos seguidos en cada uno de ellos. Los valores característicos de estos materiales fueron obtenidos por una comparación entre laboratorios [32]. A las muestras se les denomina muestras VIRI (por su siglas en inglés Fifth International Radiocarbon Intercomparison [33]). El VIRI F consiste en un hueso de caballo que proviene de un sitio arqueológico en Siberia, mientras que el VIRI H es una mandíbula de ballena recuperada de depósitos de arena en Svalbard, Noruega.

Estos estándares fueron preparados en el sistema compuesto por un analizador elemental (AE) acoplado al AGE (figura5-2), al cual nos referiremos como sistema AE+AGE. El AE-AGE es el sistema de uso rutinario en el LEMA para grafitizar muestras sólidas.

De manera muy simplificada se puede describir el funcionamiento del analizador elemental como un equipo que quema las muestras que son introducidas en él, para convertir todo el carbono contenido en las muestras a CO_2 , separa los gases producidos y finalmen-

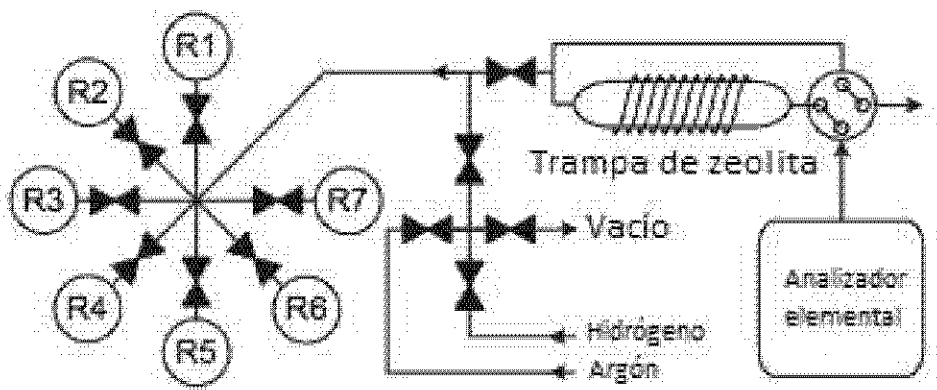


Figura 5-2: Esquema del sistema AE+AGE: Analizador elemental acoplado a un grafitizador.

te traspasa el CO_2 producido hacia el interior del AGE donde el carbono es convertido en grafito.

Las tablas 5-1 muestran los valores de ^{14}C expresados como porcentaje de carbono moderno (pMC), obtenidos para los estándares mencionados anteriormente, correspondientes a cada corrida en las que fueron usados. También se muestran los valores certificados.

Tabla 5-1: Valor promedio del OXA II, VIRI H y VIRI F comparándolos con sus valores establecidos utilizados en las corridas correspondientes; n se refiere al número de muestras estándar analizadas.

Corrida	n	Estándar	$\delta^{13}C$ promedio [‰]	$\delta^{13}C$ certificado [‰]	pMC[%] promedio	pMC[%] certificado
1	4	OXA II	-17.80 ± 0.32	-17.8	134.07 ± 0.36	134.08
1	2	VIRI F	-19.65 ± 0.55	-20.51	73.13 ± 0.25	73.19 ± 0.40
1	2	VIRI H	-17.40 ± 0.47	-16.25	30.23 ± 0.12	30.46 ± 0.80
2	2	VIRI H	-16.60 ± 0.40	-16.25	30.16 ± 0.13	30.46 ± 0.80

De los datos correspondientes a la primera y segunda corrida, podemos verificar que los valores característicos obtenidos para los estándares VIRI concuerda con sus valores certificados.

5.4. Puesta en operación del sistema CHS+AGE

Para demostrar el buen funcionamiento del sistema CHS se prepararon muestras de estándares internacionales y blancos de carbonatos (AIEA C1 y AIEA C2). A continuación se presenta una breve descripción de las muestras grafitizadas ocupando el sistema CHS+AGE (figura 5-3), también se presentan y discuten los resultados obtenidos del análisis de las muestras en el separador isotópico.

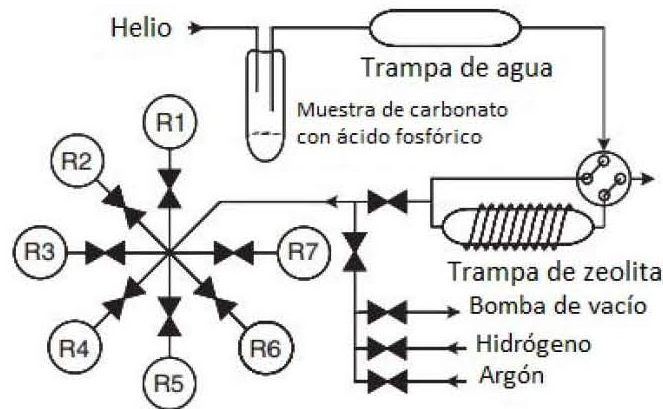


Figura 5-3: Figura esquemática del CHS conectado con el sistema AGE 3, con su trampa de zeolita y siete reactores. Imagen tomada de [18]

Las muestras de estándares internacionales empleados son carbonatos preparados en el CHS: el AIEA C1 y C2 (Tabla 5-2). El AIEA C1 es un estándar extraído de una losa de mármol de Carrara, en la provincia de Lucca, Italia, contiene 100 % de $CaCO_3$, por su parte el AIEA C2 travertino se obtuvo a partir de un carbonato de agua dulce depositado en una cuenca localizada en Baviera, Alemania a 50 kilómetros al norte de Munich.

Tabla 5-2: Valores característicos de los estándares de carbonatos proporcionados por la AIEA.

Muestra	Actividad ^{14}C [pMC]	Error estándar [pMC]	$\delta^{13}C$ [‰]	Desviación estándar [‰]
AIEA C1	0.00	0.02	2.42	0.33
AIEA C2	41.14	0.03	-8.25	0.31

El análisis de las muestras de carbonatos AIEA C1 y C2 mostrados en la tabla 5-3

arrojó valores muy similares a los esperados y demuestran el correcto funcionamiento del CHS.

Tabla 5-3: Resultados muestras AIEA C1 y C2.

Muestra	Preparación	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	Valor aceptado $\delta^{13}\text{C}$ [‰]	pMC [%]	Valor aceptado pMC [%]
AIEA-C1 (LEMA 10)	2	3.82 ± 0.65	2.42 ± 0.33	0.0005 ± 0.0141	Blanco
	4	1.70 ± 0.67		-0.1203 ± 0.0004	
	Promedio	2.76 ± 0.66		-0.0599 ± 0.0073	
AIEA-C2 (LEMA 2)	2	-7.46 ± 0.24	-8.25 ± 0.31	40.80 ± 0.19	41.14 ± 0.03
	3	-8.84 ± 0.64		40.71 ± 0.40	
	4	-9.26 ± 0.67		41.63 ± 0.40	
	5	-8.90 ± 0.57		41.02 ± 0.33	
	Promedio	-8.62 ± 0.53		41.04 ± 0.33	

Los valores obtenidos para pMC concuerdan perfectamente con los valores esperados. Los valores negativos de pMC indican que la concentración de ^{14}C es menor a la del blanco. Los valores promedio de fraccionamiento isotópico ($\delta^{13}\text{C}$) son similares a los esperados, aunque en el caso del C1 se observa una mayor dispersión en los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y sólo el promedio se acerca al valor certificado. Como sólo se hicieron dos medidas de este estándar, se espera que al aumentar el número de corridas, se obtengan mejores resultados.

5.5. Prueba de la limpieza de la línea

La nueva línea fue probada para medir la contaminación por CO_2 atmosférico que pueda introducirse a la línea. Para esto se usaron dos tipos de blancos: el PA BL y CO_2 de tanque que no contiene ^{14}C . Las muestras de PA BL fueron previamente quemadas a 950°C en presencia de CuO y Ag y el CO_2 generado purificado en la línea. Las muestras denominadas CSW, son muestras de gas de tanque almacenadas en tubos de cuarzo y fueron transferidas a viales con septum utilizando la línea.

En las tablas 5-4 y 5-5 se presentan los resultados del análisis para estas muestras que están consideradas como blancos. En la tabla 5-4 podemos observar que el valor de

pMC (porcentaje de carbono moderno), del CO_2 de tanque es muy cercano a cero. Esto indica que la línea de vacío se encuentra con un grado de limpieza muy alto, óptimo para este tipo de técnica. Las diferencias en los valores de $\delta^{13}C$ se deben a la manera de extraer el gas de la línea a los viales. Es decir que el tubo de cuarzo con el CO_2 de tanque contenía varios miligramos de carbono y se dividió en 4 submuestras independientes que al ser manipuladas en la línea produjeron una mayor alteración (fraccionamiento) en los valores de $\delta^{13}C$ que en los de ^{14}C .

En la tabla 5-4 podemos observar que el valor de pMC (porcentaje de carbono moderno), es muy bajo. Esto indica que la línea de vacío se encuentra con un grado de limpieza muy alto, óptimo para este tipo de técnica. La diferencia en el valor de $\delta^{13}C$ se debe a la manera de extraer el gas de la línea a los viales.

Tabla 5-4: Resultados muestras CSW.

Corrida	Muestra	Preparación	$\delta^{13}C$ [‰]	Valor aceptado $\delta^{13}C$ [‰]	pMC [%]	Valor aceptado pMC [%]
1	CSW 75 (LEMA 430)	1	-41.25 ± 0.39	-41	0.0935 ± 0.0139	Blanco
1		2	-41.86 ± 0.60		0.5105 ± 0.0156	
2		3	-35.69 ± 1.03		0.1252 ± 0.0284	
2		4	-36.67 ± 0.66		0.0966 ± 0.0254	
		Promedio	-38.87 ± 0.67		0.2065 ± 0.0208	
1	CSW 4 (LEMA 428)	1	-42.44 ± 0.06	-41	-0.0495 ± 0.0001	Blanco
2		2	-46.36 ± 0.23		-0.0379 ± 0.0001	
		Promedio	-44.40 ± 0.42		-0.0437 ± 0.0001	
1	CSW 6 (LEMA 429)	1	-50.78 ± 0.32	-41	0.0317 ± 0.0155	Blanco

Tabla 5-5: Resultados muestras PA BL.

Corrida	Muestra	Preparación	$\delta^{13}C$ [‰]	Valor aceptado $\delta^{13}C$ [‰]	pMC [%]	Valor aceptado pMC [%]
2	PA BL (LEMA 250)	37	-31.1 ± 0.3	-29	0.2452 ± 0.0098	Blanco
2		38	-20.9 ± 1.7		0.1607 ± 0.0068	
3		56	-29.3 ± 0.7		0.9042 ± 0.0261	
3		57	-29.8 ± 0.6		1.0747 ± 0.0269	
3		58	-28.3 ± 0.9		0.8794 ± 0.0243	
		Promedio	-27.88 ± 0.8		0.6528 ± 0.0189	

Los valores obtenidos para las muestras de blancos (PA BL) analizados en la segunda corrida (preparación 37 y 38) (tabla 5-5) son en general mayores que los obtenidos con

CO_2 de tanque. Esto se debe a que el CO_2 de estas muestras se obtuvo de la combustión del PA BL a $950^\circ C$ en presencia de CuO y Ag, los cuales posiblemente causaran contaminación a las mismas, a diferencia de cuando se trata de CO_2 de tanque que no experimenta ninguna preparación adicional. La mayoría de los valores obtenidos son aceptables. Nuevamente se demuestra la limpieza de la línea de vacío, así como una correcta preparación de la muestra. Sin embargo, las muestras de PA BL analizadas en la tercera corrida muestran valores que varían entre 0.65 y 1. Estos altos valores indican que estos blancos se contaminaron con CO_2 contemporáneo. Esto pudo deberse a que estas muestras ya prensadas en sus respectivos cátodos fueron almacenadas en una cámara de vacío y el contenido de ^{14}C se determinó meses después de su grafitización. Se ha reportado que el almacenamiento de muestras por largo tiempo conduce a una contaminación con carbono moderno [30] teniendo como consecuencia un incremento en su valor de pMC.; lo que no sucede cuando se analizan muestras frescas para las que el tiempo transcurrido entre el prensado y el análisis ha sido de unos pocos días.

5.6. Reproducibilidad y exactitud

La tabla 5-6 muestra los resultados del análisis de muestras de OXA II preparadas en la línea de vacío. En la primera corrida los 4 estándares (OXAI) fueron preparados en el sistema EA+AGE y 3 en el CHS+AGE, estas últimas analizadas como muestras y no como estándares. Los valores obtenidos son reproducibles, sin embargo son menores al valor establecido para este estándar, con un promedio de pMC de 130.13, es decir aproximadamente 3% menor al valor esperado de 134.07. Esto muestra la importancia de que el análisis se realice utilizando muestras y estándares preparados bajo las mismas condiciones.

Tabla 5-6: Resultados de estándares OXA II preparados de la manera tradicional y en la línea de vacío y de blancos PA BL preparados de la manera tradicional.

Corrida	Muestra	Preparación	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	Valor aceptado $\delta^{13}\text{C}$ [‰]	pMC [%]	Valor aceptado pMC [%]
1	OXA II (LEMA 1)	STD 1	-18.02 ± 0.30	-17.8	134.46 ± 0.43	134.08
1		STD 2	-17.96 ± 0.24		133.65 ± 0.44	
1		STD 3	-17.31 ± 0.25		133.91 ± 0.40	
1		STD 4	-17.90 ± 0.21		134.28 ± 0.40	
1	PA BL (LEMA 250)	STD 1	-29.07 ± 0.35	-29	0.25 ± 0.02	Blanco
1		STD 2	-30.03 ± 0.38		0.26 ± 0.02	
1		STD 3	-27.40 ± 0.43		0.18 ± 0.01	
2	OXA II (LEMA 1)	79	-15.6 ± 0.4	-17.8	129.76 ± 0.43	134.08
2		80	-16.7 ± 0.4		130.77 ± 0.42	
2		81	-18.0 ± 0.3		129.86 ± 0.43	
3		113	-15.9 ± 0.3		134.29 ± 0.91	
3		114	-17.0 ± 0.4		134.04 ± 1.06	
3		115	-18.3 ± 0.3		131.83 ± 0.94	
		Promedio			-16.9 ± 0.4	

En la tercera corrida de la tabla 5-6 los estándares OXA II preparados en la línea de vacío fueron utilizados para normalizar las otras muestras. El promedio del pMC obtenido fue de 133.39, el cual está en mejor acuerdo con el valor esperado.

En la tabla 5-6 se muestra una comparación entre los valores de pMC de muestras de blanco (PA BL) preparadas en el CHS+AGE y aquellas preparadas en el EA+AGE. Se puede observar que, con excepción de las muestras 113 a 115, los valores de los blancos preparados en la línea de vacío concuerdan con aquellos que se obtienen de manera rutinaria.

Capítulo 6

Conclusiones

La línea de vacío para la purificación de muestras en forma de CO_2 construida, funciona adecuadamente. Los estándares preparados en ella arrojan valores de pMC reproducibles y suficientemente próximos a los obtenidos mediante el sistema automatizado AGE 3.

Se instaló, probó y estableció un protocolo de operación para el sistema de manejo de carbonatos (CHS).

Se diseñó, construyó y validó la línea de vacío con materiales de referencia internacional y CO_2 de tanque, para la preparación de muestras en forma de CO_2 .

Las muestras de CO_2 preparadas y purificadas en la línea de vacío fueron insertadas al sistema CHS+AGE en donde la grafitización ocurrió con buenos rendimientos.

La reproducibilidad del estándar primario (OXA II) y estándares secundarios (AIEA C1 y C2) indica que se pueden efectuar análisis precisos y exactos en el sistema CHS+AGE, tanto de muestras de carbonatos como de muestras preparadas fuera de este sistema. Con los resultados obtenidos en este trabajo se demuestra que el LEMA está en condiciones de recibir muestras en forma de CO_2 preparadas en otros laboratorios. Solo se requiere de estándares correspondientes preparados en las mismas condiciones.

En esta nueva línea se puede preparar cualquier tipo de muestra, pero será muy útil cuando se desee preparar grandes volúmenes de CO_2 , necesarios en el caso de que las muestras presenten un bajo contenido de carbono.

Apéndice A

Cálculo del contenido de carbono en el dedo frío

Para el proceso de análisis por EMA se necesita 1 mg de C, por lo tanto debemos obtener el número de moles n de CO_2 necesarios:

Sabemos que la masa molar del CO_2 es de $44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, de los cuales $12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ son de carbono, por lo tanto, para obtener 1 mg de C se necesitan 3.67 mg de CO_2 , lo cual equivale a 8.3×10^{-5} moles de CO_2 .

Ya que tenemos el número de moles de CO_2 que necesitamos, y gracias a que sabemos el volúmen del dedo frío, podemos calcular la presión del gas en él.

Tenemos que $PV = nRT$. Con los valores $V = 10 \text{ ml}$, el volúmen del dedo frío, $R = 62.36 \text{ l}\cdot\text{Torr}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, la temperatura ambiente en Kelvin y n el número de moles ya calculado, P será la presión que debemos de medir para obtener el número de moles deseado.

De este modo, $P = 154.7 \text{ Torr}$.

Apéndice B

Datos de la gráfica de rendimiento

Muestra	Clave Lema	Presión dedo frío $\pm 0.25\%$ [Torr]	Presión reactor ± 15 [mbar]
CSW 75.3	430.3	197.5	1293
CSW 75.4	430.4	165.3	1116
OXA II	1.2.79	203.8	1569
OXA II	1.2.80	133.2	613
OXA II	1.2.81	204.8	1206
PA BL	250.2.37	95.4	605
PA BL	250.2.38	249.3	1617
OXA II	1.2.113	188.8	1433
OXA II	1.2.114	272.7	1653
OXA II	1.2.115	171.2	1063
PA BL	250.2.56	193.2	1431
PA BL	250.2.57	313.8	1744
PA BL	250.2.58	175.8	1089
CSW 4.1	428.1	425.6	2765
CSW 4.2	428.2	180.4	1151
CSW 6	429.1	236	1541
CSW 75.1	430.1	163.2	910
CSW 75.2	430.2	164	838

Tabla B-1: Datos de la gráfica 5-1

Bibliografía

- [1] Ragnar Hellborg and Göran Skog. Accelerator mass spectrometry. *Mass spectrometry reviews*, 27(5):398–427, 2008. [Citado en la pág. 1.]
- [2] CM Lederer and VS Shirley. Table of isotopes (; new york. *Soil Science Likar, A., Omahen, G., Lipoglausek, M., Vidmar*, pages 191–201, 1978. [Citado en la pág. 2.]
- [3] Irka Hajdas. Radiocarbon dating and its applications in quaternary studies. *Eiszeitalter und Gegenwart Quaternary Science Journal*, 57(1-2):2–24, 2008. [Citado en las págs. 3, 5 y 65.]
- [4] Quan Hua. Radiocarbon: a chronological tool for the recent past. *Quaternary Geochronology*, 4(5):378–390, 2009. [Citado en las págs. 2 y 3.]
- [5] Hans E Suess. Radiocarbon concentration in modern wood. *Science*, 122(3166):415–417, 1955. [Citado en la pág. 4.]
- [6] Quan Hua and Mike Barbetti. Review of tropospheric bomb 14c data for carbon cycle modeling and age calibration purposes. *Radiocarbon*, 46(3):1273–1298, 2004. [Citado en las págs. 5 y 65.]
- [7] Reidar Nydal, Knut Lovseth, and FRED H Skogseth. Transfer of bomb 14c to the ocean surface. *Radiocarbon*, 22(3):626–635, 1980. [Citado en la pág. 5.]
- [8] Willard F Libby. Atmospheric helium three and radiocarbon from cosmic radiation. *Physical Review*, 69(11-12):671, 1946. [Citado en la pág. 5.]

- [9] James R Arnold and Willard F Libby. Age determinations by radiocarbon content: checks with samples of known age. *Science*, 110(2869):678–680, 1949. [Citado en la pág. 5.]
- [10] Sheridan Bowman. *Radiocarbon dating*, volume 1. Univ of California Press, 1990. [Citado en la pág. 6.]
- [11] Royal Ervin Taylor. *Radiocarbon dating*. Springer, 1997. [Citado en la pág. 6.]
- [12] Kristina Stenström, Göran Skog, Elisavet Georgiadou, Johan Genberg, and Anette Johansson. A guide to radiocarbon units and calculations. *LUNFD6 (NFFR-3111)/1-17/(2011)*, 2011. [Citado en las págs. 7, 8 y 13.]
- [13] Paula J Reimer, Edouard Bard, Alex Bayliss, J Warren Beck, Paul G Blackwell, Christopher Bronk Ramsey, Caitlin E Buck, Hai Cheng, R Lawrence Edwards, Michael Friedrich, et al. Intcal13 and marine13 radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years cal bp. *Radiocarbon*, 55(4):1869–1887, 2013. [Citado en las págs. 10 y 11.]
- [14] Ko H Purser, RB Liebert, AE Litherland, RP Beukens, H Eo Gove, CL Bennett, MR Clover, and WE Sondheim. An attempt to detect stable n-ions from a sputter ion source and some implications of the results for the design of tandems for ultra-sensitive carbon analysis. *Revue de Physique appliquée*, 12(10):1487–1492, 1977. [Citado en la pág. 11.]
- [15] David Jeffrey Griffiths and Reed College. *Introduction to electrodynamics*, volume 3. prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 1999. [Citado en la pág. 11.]
- [16] C Solís, E Chávez-Lomelí, ME Ortiz, A Huerta, E Andrade, and E Barrios. A new ams facility in mexico. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 331:233–237, 2014. [Citado en las págs. 17, 22, 65 y 67.]
- [17] Ionplus. *Carbonate Handling System CHS user manual v0.2*, 2014. [Citado en las págs. 19 y 65.]

- [18] L Wacker, R-H Fülöp, I Hajdas, M Molnár, and J Rethemeyer. A novel approach to process carbonate samples for radiocarbon measurements with helium carrier gas. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 294:214–217, 2013. [Citado en las págs. 19 y 51.]
- [19] L Wacker, M Nemeč, and J Bourquin. A revolutionary graphitisation system: fully automated, compact and simple. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(7):931–934, 2010. [Citado en las págs. 20, 21, 49 y 65.]
- [20] ETH Zürich. *AGE user manual v3.0pre*, 2013. [Citado en las págs. 20 y 65.]
- [21] John S Vogel, John R Southon, DE Nelson, and Timothy A Brown. Performance of catalytically condensed carbon for use in accelerator mass spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 5(2):289–293, 1984. [Citado en las págs. 21 y 43.]
- [22] Eduardo Solis Meza. Fechamiento de piezas dentales modernas con carbono-14 por espectrometría de masas con aceleradores. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016. [Citado en las págs. 23 y 65.]
- [23] Javier Aragón Navarro. Determinación de la medida de c-14 por espectrometría de masas con aceleradores. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2014. [Citado en las págs. 24, 25, 26, 43 y 65.]
- [24] Hans A Bethe and Julius Ashkin. Passage of radiations through matter. experimental nuclear physics (ed. e. segre), 1: 166 357, 1953. [Citado en la pág. 26.]
- [25] Austin Chambers. *Basic vacuum technology*. CRC Press, 1998. [Citado en las págs. 27, 28 y 29.]
- [26] Pfeiffer Vacuum GmbH. *The vacuum technology book*. Pfeiffer Vacuum GmbH, 2013. [Citado en las págs. 29, 30 y 33.]

- [27] Francisco Morales Mendoza. Análisis de carbono 14 por espectrometría de masas con aceleradores. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2005. [Citado en la pág. 30.]
- [28] Justyna Czernik and Tomasz Goslar. Preparation of graphite targets in the gliwice radiocarbon laboratory for ^{14}C dating. *Radiocarbon*, 43(2; PART A):283–292, 2001. [Citado en la pág. 30.]
- [29] T Aramaki, T Mizushima, Y Mizutani, T Yamamoto, O Togawa, S Kabuto, T Kuji, A Gottdang, M Klein, and DJW Mous. The ams facility at the japan atomic energy research institute (jaeri). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 172(1):18–23, 2000. [Citado en la pág. 30.]
- [30] Alan R Gagnon and Glenn A Jones. Ams-graphite target production methods at the woods hole oceanographic institution during 1986-1991. *Radiocarbon*, 35:301–301, 1993. [Citado en las págs. 36 y 54.]
- [31] Vicente Islas Martínez. Diseño y construcción de una línea de vacío para la preparación de muestras para el análisis de la abundancia de c-14 mediante espectrometría de masas con aceleradores (ams). Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2004. [Citado en la pág. 36.]
- [32] K Rozanski. International atomic energy agency consultants' group meeting on c-14 reference materials for radiocarbon laboratories. Technical report, International Atomic Energy Agency, 2001. [Citado en la pág. 49.]
- [33] E Marian Scott, Gordon T Cook, Philip Naysmith, Charlotte Bryant, and David O'Donnell. A report on phase 1 of the 5th international radiocarbon intercomparison (viri). *Radiocarbon*, 49(2):409–426, 2007. [Citado en la pág. 49.]

Índice de figuras

2-1. Producción y distribución del ^{14}C . Producido en la atmósfera alta debido a la interacción de neutrones térmicos con nitrógeno. El ^{14}C es oxidado y mezclado rápidamente en la atmósfera. Es incorporado a la biósfera a través de la fotosíntesis y a la hidrósfera a través de intercambio de gas. Imagen tomada de Hajdas, 2008 [3].	3
2-2. Pico de la bomba de ^{14}C . La medición de la concentración atmosférica de ^{14}C fue realizado por Hua y Barbetti, 2004 [6]. Imagen tomada de [3]	5
2-3. Curva de calibración <i>Intcal13</i>	10
2-4. Restricciones en el espacio de fases (E/q, M/q)	12
2-5. Diagrama general del funcionamiento del separador isotópico	14
4-1. Laboratorios con los que cuenta en LEMA: Laboratorio de preparación de muestras (arriba-izquierda), laboratorio de grafitización (arriba-derecha) y separador isotópico con un acelerador tipo Tandetron de 1.0 MV (abajo).	18
4-2. Equipo de manejo de carbonatos CHS. Imagen tomada de [17]	19
4-3. Equipo de grafitización automatizada AGE 3. Imagen tomada de [20].	20
4-4. Esquema de funcionamiento AGE 3. Imagen tomada de [19]	21
4-5. Esquema del separador isotópico HV. Imagen tomada de [16]	22
4-6. Esquema de la fuente de iones. Imagen tomada de [22].	23
4-7. Lente tipo Einzel. Imagen tomada de [23]	24
4-8. Esquema de un acelerador tipo Cockroft-Walton . Imagen tomada de [23]	25
4-9. Equilibrio entre un líquido y su vapor	28

4-10. Fotografía de línea para limpieza y traspaso de muestras con sistema de vacío.	32
4-11. Esquema de una bomba turbomolecular	33
4-12. Esquema de una bomba rotativa de paletas	34
4-13. Esquema de una bomba rotativa de paletas de doble etapa	34
4-14. Esquema de línea para limpieza y traspaso de muestras con sistema de vacío.	36
4-15. Imágenes relacionadas con el proceso de prensar.	43
5-1. Gráfica de la relación entre las presiones medidas en el dedo frío y en el reactor del AGE	48
5-2. Esquema del sistema EA+AGE	50
5-3. Figura esquemática del CHS conectado con el sistema AGE 3.	51

Índice de tablas

4-1. Resumen de pruebas de aceptación [16].	17
4-2. Resumen de los tipos de regímenes de flujo	29
4-3. Parámetros usados en el <i>Bouncer</i> del deflector magnético	45
5-1. Valor promedio del OXA II, VIRI H y VIRI F comparándolos con sus valores establecidos utilizados corridas correspondientes.	50
5-2. Valores característicos de los estándares de carbonatos proporcionados por la AIEA. .	51
5-3. Resultados muestras AIEA C1 y C2.	52
5-4. Resultados muestras CSW.	53
5-5. Resultados muestras PA BL.	53
5-6. Resultados de estándares OXA II preparados de la manera tradicional y en la línea de vacío y de blancos PA BL preparados de la manera tradicional.	55
B-1. Datos de la gráfica 5-1	60