

A. DACAL

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESPECTROMETRO DE MASAS Y TECNICAS DE MEDICION PARA

RELACIONES ISOTOPICAS DE CARBONO Y OXIGENO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

p r e s e n t a

PEDRO ABELARDO MORALES PUENTE

MEXICO, D.F.

1981



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

*a Lourdes . . .*

*a mis queridos hijos :*

*Adrina, Paty, Ivone*

*Catalina y Arturo*

*a mis queridos padres*

*a mis hermanos*

*Javier y Marcela*

a mis amigos

a mis compañeros del laboratorio de

ESPECTROMETRIA DE MASA

a los Directores al Instituto de Física, UNAM

por su ayuda y apoyo en el desarrollo del laboratorio de Espectrometría de Masas

Dr. Fernando Alba

Dr. Alonso Fernández

Dr. Jorge Flores

## AGRADECIMIENTOS

*El autor agradece profundamente a todas las personas que contribuyeron en alguna forma a la realización de esta tesis. La publicación de esta tesis en esta forma no hubiera sido posible sin el aliento y la ayuda de mi esposa Lourdes Izunza en las correcciones del manuscrito, que fue mecanografiado pacientemente desde casi garabatos por Blanca E. Galván, y en versión definitiva, mecanografiado por Irma Orozco.*

*A mis hijas Ivon y Patricia Morales por la elaboración de gráficas y figuras, al Quím. Rolando Castillo y a Alejandra Cortes por sus contribuciones en los análisis isotópicos, al Ing. Maximiliano Lugo e Ing. Roberto Villegas en la preparación de las muestras.*

*Las muestras de agua fueron suministradas por la Brigada de Perforación de la Comisión Federal de Electricidad por conducto del Ing. Rodolfo Morales.*

*Las discusiones y ayuda del Dr. Fernando Alba, Dr. Jorge Flores, Dr. Ignacio Alvarez, Ing. Marcos Mazari, Dra. María del Carmen Cisneros, Dr. Angel Dacal y Dra. María Esther Ortíz se aprecian profundamente.*



Ditector de Tesis :

Dr. Fernando Alba A.

Sinodales :

Dr. Jorge Flores

Dr. Angel Dacal

Dr. Ignacio Alvarez

Dra. Carmen Cisneros

Ing. Marcos Mazari

Dra. María Esther Ortíz

## INDICE

	Pág.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I.- OPTICA DE IONES	5
I.1.- Introducci3n.	5
I.2.- Representaci3n General.	7
I.2.1. Matriz de transferencia para vuelo libre.	11
I.2.2. Matriz de transferencia de un sector magn3tico	11
I.3.- Propiedades de Enfoque para un Sector Magn3tico Unido a Espacios de Vuelo Libre.	13
I.3.1. Amplificaci3n.	14
I.3.2. Dispersi3n.	14
I.4.- Dise1o del Espectr3metro de Masas	15
CAPITULO II.- DESCRIPCION DEL INSTRUMENTO.	22
2.1.- Sistema de Vac3o.	22
2.2.- Sistema de Introducci3n de Muestras.	27
2.3.- Fuente de Iones.	30
2.3.1. Procesos de ionizaci3n.	33
2.3.2. Efecto de regulaci3n electr3nica sobre el haz.	44
2.4.- Analizador Magn3tico	45
2.5.- Sistema de Detecci3n.	51
2.5.1. Emisi3n secundaria.	52
2.5.2. Emisi3n secundaria de iones.	54
2.5.3. Dise1o del colector sencillo.	56
2.5.4. Dise1o del triple colector.	63

2.6.-	Sistema de Medida.	66
2.7.-	Sistema de control y adquisición de datos.	69
CAPITULO III.- MEDIDA DE LAS RELACIONES ISOTOPICAS.		71
3.1.-	Correcciones Instrumentales.	73
3.1.1.	Falta de resolución.	73
3.1.2.	Efecto de memoria por CO <sub>2</sub> .	74
3.1.3.	Efecto de memoria por otros gases.	76
3.1.4.	Fugas en las válvulas de cambio.	77
3.2.-	Cálculo de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ .	78
3.2.1.	Análisis isotópico de carbono 13.	80
3.2.2.	Análisis isotópico de oxígeno 18.	83
3.3.-	Determinación de la Relación Isotópica del Oxígeno en aguas naturales.	87
3.3.1.	Factor de corrección por equilibrio con CO <sub>2</sub> .	89
3.4.-	Resultados Obtenidos.	92
3.4.1.	Pruebas de Precisión.	92
3.4.1.1.	Determinación de la precisión intrínseca del espectrómetro.	93
3.4.1.2.	Determinación de la precisión del espectrómetro más la preparación de muestra (un operador).	94
3.4.1.3.	Determinación de la precisión del espectrómetro y preparación de muestra (dos operadores).	96
3.4.2.	Prueba de exactitud.	97
3.5.-	Patrones para Isótopos Estables en Compuestos Naturales.	99
3.5.1.	Valor de las $\delta$ en base a V-SMOW y SLAP.	103
3.5.2.	Cambio de patrón.	104

CAPITULO IV.- APLICACIONES DE LOS ANALISIS ISOTOPICOS	
EN AGUA.	108
4.1.- Deuterio y Oxígeno 18 en Aguas Naturales.	108
4.1.1. Abundancias isotópicas en moléculas de agua.	108
4.1.2. Fraccionamiento isotópico durante el ciclo del agua	110
4.2.- Ejemplo de la Aplicación de Isótopos Estables del Oxígeno e Hidrógeno a un Estudio Hidrológico en Villa de Reyes, S.L.P.	116
4.2.1. Hidrografía.	117
4.2.2. Geología del subsuelo de la zona de Villa de Reyes.	118
4.2.3. Análisis isotópico de oxígeno y deuterio en las muestras de agua y diagramas de correlación.	120
4.3.- Discusión de Resultados.	121
4.3.1. Grupo de aguas tipo I	121
4.3.2. Grupos de agua tipo II y III.	123
4.3.3. Grupos de agua tipo IV y V.	125
4.3.4. Interpretación	128
CONCLUSIONES	130
APENDICE I.- FLUJO DE GAS A TRAVES DE UNA FUGA VIZCOSA	133
APENDICE II.- MEDIDA DE LAS CORRIENTES DE IONES.	141
BIBLIOGRAFIA	152

## INTRODUCCION

La historia de la medición de isótopos se inició con Dempster en 1922, quien logró medir por primera vez la abundancia relativa de isótopos del potasio. Posteriormente, Giauque y Johnston 1929, descubrieron los isótopos estables del oxígeno ( $^{17}\text{O}$  y  $^{18}\text{O}$ ) en el oxígeno natural y en 1932 Urey identificó al isótopo pesado del hidrógeno llamándolo deuterio.

Tiempo después se empezaron a detectar pequeñas diferencias en la abundancia natural de las especies de isótopos del carbono A. Nier (1939) oxígeno A. Nier, (1950) y del hidrógeno, Freedman I., 1953) que son consecuencia a su vez de pequeñas diferencias en propiedades físicas y químicas de los compuestos isotópicos.

Los isótopos en los elementos pueden ser radioactivos o estables. Los isótopos radioactivos tienen un núcleo inestable que se transforman por emisión de una partícula o de energía electromagnética en otro isótopo; como consecuencia, la cantidad de un isótopo radioactivo dado en un sistema cerrado cambia exponencialmente con el tiempo. Los isótopos estables tienen un núcleo con una configuración invariante con el tiempo.

Las abundancias relativas de los isótopos estables muestran a su vez pequeñas diferencias, debidas a diferentes frecuencias de vibración molecular y a efectos, translacionales y rotacionales causados por el diferente peso molecular de un elemento respecto al otro, dando como resultado procesos de

fraccionamiento isotópico al haber diferencias en algunas propiedades fisicoquímicas como la presión de vapor, el punto de evaporación, el punto de condensación, etc.

Para una temperatura dada, la diferencia en energía entre las moléculas con diferentes isótopos, depende exclusivamente del defasamiento en las frecuencias vibracionales causadas por la substitución de un isótopo por otro dentro de una molécula dada. Y en el caso de existir dos compuestos diferentes con un mismo elemento, los isótopos del elemento en común se distribuirán para lograr el equilibrio termodinámico como una función de la temperatura; como un ejemplo, consideremos un sistema en equilibrio, consistente de agua y su vapor; midiendo la cantidad de deuterio en ambas fases se observa que el deuterio en la fase líquida se encuentra enriquecido por un factor de 1.07 a 30°C de temperatura.

Como consecuencia del fraccionamiento isotópico, la abundancia isotópica de un elemento varía de acuerdo con la naturaleza del compuesto y de su historia previa. Estas variaciones de la composición isotópica de los elementos en la naturaleza han abierto grandes campos de investigación en ciencias de la tierra, fisiología animal y vegetal, cinética química y otros.

Tres de los elementos (carbono, oxígeno, hidrógeno) que juegan un papel importante en la mayoría de los procesos fisicoquímicos en la naturaleza, tienen por fortuna varios isótopos estables. Además, sus abundancias isotópicas se pueden medir con gran precisión con espectrómetros de ma-

sas. Para estos elementos se han desarrollado técnicas con un grado de precisión que excede con mucho a los efectos isotópicos provocados por la naturaleza. Así, la composición isotópica del oxígeno en aguas naturales, durante su ciclo hidrológico, fue estudiada por Epstein y Mayeda (1953) y por Dansgaard (1961). Y la composición isotópica del hidrógeno en aguas fue estudiada por Freedman (1953). El cambio en la concentración isotópica del hidrógeno estableció la línea para aguas meteóricas propuesta por Craig (1961). Esta línea meteórica de aguas es usada ampliamente para caracterizar masas de aguas e indicar su origen; por el momento es el agua misma el mejor trazador para procesos durante el ciclo hidrológico.

El objetivo de esta tesis es describir la instrumentación empleada en espectrómetros de masas y los métodos necesarios para la medición rutinaria de isótopos de oxígeno y carbono, con el propósito de determinar el origen y movimiento del agua dentro del sistema hidrológico natural. En nuestro país, semidesértico, es muy importante el estudio de las aguas subterráneas mediante isótopos estables, para ayudar a mejorar la producción agrícola y para propósitos energéticos.

Esta tesis contiene 4 capítulos. Se trata, primeramente, el diseño del espectrómetro desde el punto de vista de la óptica de iones, calculando las dimensiones necesarias para obtener la sensibilidad y dispersión de los haces de iones y poder realizar el análisis isotópico de oxígeno y

carbono simultáneamente con dióxido de carbono.

La descripción de los diferentes sistemas de que se compone el espectrómetro se trata en el capítulo II. Donde además se hace una descripción somera de los principios físicos en los que está basada la operación del espectrómetro.

El capítulo III se dedica a describir la medición de relaciones isotópicas con el espectrómetro, utilizando la escala de valores  $\delta$  para los isótopos de oxígeno y carbono, para los cuales se presentan los resultados. Aquí también se tratan los principales factores de corrección y se describe la precisión intrínseca del espectrómetro, así como las pruebas estadísticas de calibración y de precisión.

En el capítulo IV se aborda el tema de las aplicaciones del análisis isotópico a la hidrología y se describe un ejemplo de aplicación en una región del país.



# CAPITULO I

## OPTICA DE IONES

### 1.1. Introducción

El espectrómetro de masas es un aparato que tiene la propiedad de separar un haz de iones en varios haces, de acuerdo a su relación carga-masa.

Los haces de iones se generan a partir de moléculas neutras en estado gaseoso que al cruzar la fuente de iones, se transforman en partículas cargadas que tienden a moverse en dirección paralela al eje de la rendija de salida, los haces de iones toman la forma de esta rendija. Las partículas cargadas pueden poseer masas que corresponden a las moléculas originales o a sus fragmentos o en algunos casos a la unión de iones, como por ejemplo  $H_3^+$ , a partir de  $H_2^+ + H$ . Un haz de iones con diferentes relaciones carga-masa, al cruzar por un campo magnético, se curva siguiendo diferentes radios. Con ello, se separa el haz principal en diversos haces con diferente relación carga a masa. Una vez separados, los iones producen un indicio de su presencia en el detector.

Como las aplicaciones de los espectrómetros de masas son diferentes en los diversos campos de investigación, no existe un espectrómetro universal que pueda utilizarse en todos los casos. Consecuentemente, existen numerosas variedades, algunas diferentes en principio y otras sólo en pequeños detalles.

En los espectrómetros de masas se puede predecir con exactitud la posición de los haces de iones una vez separados; de ahí que se separen físicamente los haces de iones con una carga-masa y puedan ser comparados, obteniendo de esta manera las abundancias relativas de los iones. Este tipo de instrumentos son los más precisos para este tipo de determinaciones.

Los espectrómetros de masas que emplean campos magnéticos y eléctricos estables fueron los primeros en desarrollarse y hasta la fecha son los más comunes. Los primeros fueron construidos por J.J. Thompson en 1907. A. Dempster en 1918 fue el primero en diseñar instrumentos para la investigación de los isótopos; su instrumento incluyó innovaciones importantes en el diseño, como son: la fuente de iones para bombardeo de electrones, un selector magnético de  $180^\circ$  y detección de los iones con un electrómetro.

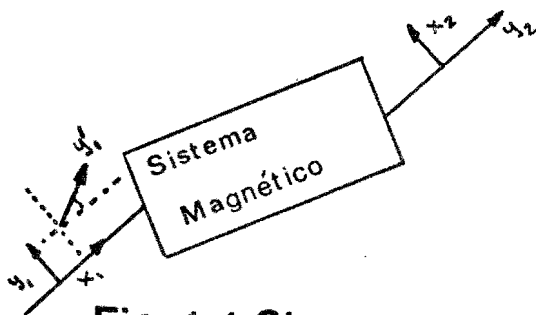
A. O. Nier (1940) desarrolló el primer espectrómetro de masas con sector magnético en el analizador para análisis rutinario de isótopos. Este tipo de espectrómetro se ha transformado en el prototipo de los espectrómetros de masas conocidos como estáticos.

Las propiedades de enfoque de la óptica de iones de los sectores magnéticos se ha desarrollado desde hace varios años y por diferentes autores, entre los que destacan A.O. Nier, (1953), H.A. Enge, (1967) y R. Herzog, (1934). Se considera que la nomenclatura matricial desarrollada por M. Cotte (1938), S. Penner, (1961) y seguida por H. Enge, (1967) es la

más apropiada para calcular las propiedades de enfoque de los sectores magnéticos deflectores, por lo que presento aquí las matrices más importantes, y con ellas se calculan los principales parámetros de la óptica de iones del espectrómetro de masas que hemos desarrollado para la medición de los isótopos estables del carbono y del oxígeno.

## 1.2. Representación General

Está basada en la consideración de que el sistema magnético no tiene campo magnético disperso. Esto es equivalente a decir que de la región donde no hay campo magnético se pasa bruscamente a la región donde el campo es uniforme y estable. En la figura 1.1 se presenta un sistema magnético que enfocará, deflejará y dispersará un haz de iones cuando éste cruce a través de él.



**Fig.1.1 Sistema de Coordenadas**

Suponiendo que el sector magnético posee una simetría de espejo con respecto al plano medio que se considera horizontal, definimos como el "rayo central", el haz que

tiene una posición, dirección y momento dados en un lugar del espacio. El sistema de coordenadas se define en la entrada como  $(x_1, y_1, z_1)$  con el origen en el "rayo central"; el eje  $x_1$  coincide con la trayectoria del rayo central, el eje  $y_1$  es perpendicular a él en el plano medio y la dirección  $z_1$  es perpendicular a este plano.

De manera análoga, en el espacio de salida del sector magnético definimos otro sistema de coordenadas  $(x_2, y_2, z_2)$ . El eje  $x_2$  coincide con el rayo central después de atravesar al imán y el eje  $y_2$ , en el plano medio. El objetivo de este cálculo es determinar la posición y dirección en el espacio de salida de un rayo muy parecido al rayo central en función de las coordenadas de entrada  $(x_1, y_1, z_1)$ , con pendientes de salida

$$y'_1 = \frac{\partial y_1}{\partial x_1}, \quad z'_1 = \frac{\partial z_1}{\partial x_1} \quad \text{y con una diferencia en momento } \delta = \Delta p/p$$

La solución en el espacio de salida será en función de

$(x_1, y_1, z_1)$  cuando  $x_2 = 0$ , y dada en la forma:

$$\begin{aligned} x_2 &= f_1 (y_1, y'_1, z_1, z'_1, \delta) \\ y_2 &= f_2 (y_1, y'_1, z_1, z'_1, \delta) \\ z_2 &= f_3 (y_1, y'_1, z_1, z'_1, \delta) \\ z'_2 &= f_4 (y_1, y'_1, z_1, z'_1, \delta) \end{aligned} \quad (1.1)$$

Los parámetros  $y_1, y'_1, z_1$  y  $z'_1$  son especificados en el punto en que el haz pasa por el plano  $x_1 = 0$ . El término  $\delta = \Delta p/p$  nos permite calcular las desviaciones del rayo central cuando existe un pequeño incremento en la masa considerando la energía constante.

La energía cinética en función del momento  $p$  es

$$E_c = P^2/2m \quad . \quad \text{Derivando}$$

$$2p dp = 2E dm; \quad E = \text{constante} \quad (1.2)$$

Dividiendo miembro a miembro

$$\frac{2dp}{p} = \frac{dm}{m} \quad ; \quad E = \text{cte.}$$

por lo que  $\delta = \frac{dm}{2m}$  o sea  $\delta = \frac{\Delta m}{2m}$  (1.3)

Considerando que  $m = \text{cte}$

$$\begin{aligned} p^2 &= 2mE \\ 2p dp &= 2m dE & \therefore \delta &= \frac{dp}{p} = \frac{dE}{E} = \frac{\Delta m}{2m} \\ \frac{2dp}{p} &= \frac{dE}{E} & & (1.4) \end{aligned}$$

Es conveniente trabajar a las ecuaciones 1.1 bidimensionales, por lo que dividimos  $X_1, Y_1$  por el radio de curvatura representativo "R"; suponiendo que las desviaciones son pequeñas, respecto al radio central, las ecuaciones 1.1 se pueden desarrollar en serie de Taylor, escribiéndolas de la siguiente forma:

$$z(x, y) = z_0 + \frac{\partial f(0)}{\partial x} x + \frac{\partial f(0)}{\partial y} y + \frac{\partial^2 f(0)}{\partial^2 x} \frac{x^2}{2!} + \frac{\partial^2 f(0)}{\partial y^2} \frac{y^2}{2!} +$$

Para nuestros propósitos, es suficiente conservar sólo hasta el primer orden en la serie de Taylor. Separando la componente en el plano medio, tenemos

$$\begin{aligned} \frac{y_2}{R} &= \frac{\partial y_2}{\partial y_1} \frac{y_1}{R} + \frac{1}{R} \frac{\partial y_2}{\partial y_1} y_1' + \frac{\partial y_2}{\partial \delta} \delta \\ y_2' &= \frac{\partial y_2'}{\partial y_1'} \frac{y_1'}{R} + \frac{1}{R} \frac{\partial y_2'}{\partial y_1'} y_1'' + \frac{\partial y_2'}{\partial \delta} \delta \\ \delta &= \frac{\partial \delta}{\partial y_1} \frac{y_1}{R} + \frac{1}{R} \frac{\partial \delta}{\partial y_1'} y_1' + \frac{\partial \delta}{\partial \delta} \delta \end{aligned} \quad (1.5)$$

que, expresados en forma matricial, sus equivalentes

$$\begin{vmatrix} \frac{y_2}{R} \\ y_2' \\ \delta \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial y_2}{\partial y_1} & \frac{\partial y_2}{\partial y_1'} & \frac{\partial y_2}{\partial \delta} \\ \frac{\partial y_2'}{\partial y_1} & \frac{\partial y_2'}{\partial y_1'} & \frac{\partial y_2'}{\partial \delta} \\ \frac{\partial \delta}{\partial y_1} & \frac{\partial \delta}{\partial y_1'} & \frac{\partial \delta}{\partial \delta} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \frac{y_1}{R} \\ y_1' \\ \delta \end{vmatrix} \quad (1.6)$$

Para el plano perpendicular al plano medio,

$$\begin{aligned} \frac{z_2}{R} &= \frac{\partial z_2}{\partial z_1} \frac{z_1}{R} + \frac{\partial z_2}{\partial z_1'} z_1' \\ z_2' &= \frac{\partial z_2'}{\partial z_1'} \frac{z_1'}{R} + \frac{\partial z_2'}{\partial z_1''} z_1'' \end{aligned} \quad (1.7)$$

o, en forma matricial, el plano vertical

$$\begin{vmatrix} \frac{z_2}{R} \\ z_2' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial z_2^2}{\partial z_1} & \frac{\partial z_2}{\partial z_1} \\ \frac{\partial z_2'}{\partial z_1} & \frac{\partial z_2'}{\partial z_1} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} z_1/R \\ z_1' \end{vmatrix} = \mathcal{D} \begin{vmatrix} z_1/R \\ z_1' \end{vmatrix} \quad (1.7)$$

### 1.2.1. Matriz de Transferencia para Vuelo Libre.

En el espacio libre de campos magnéticos, las trayectorias del haz son líneas rectas. Aplicando las matrices (1.6) y (1.7) se tienen las relaciones entre dos lugares separados entre sí por una distancia  $L$ . Por lo tanto, la matriz de transferencia horizontal  $H$  y vertical  $V$ , para una distancia  $L$  es la siguiente

$$H = \begin{vmatrix} 1 & L/R & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad V = \begin{vmatrix} 1 & L/R \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (1.8)$$

### 1.2.2. Matriz de Transferencia de un Sector Magnético.

a) Entrada y salida normal.

Cuando el rayo central de un sector magnético de ángulo  $\varphi$  entra y sale de él perpendicularmente a sus fronteras, y además existe una variación de momento diferente de cero, las matrices de transferencia del sector magnético se pueden expresar como:

$$N = \begin{vmatrix} \cos \varphi & \text{Sen } \varphi & (1 - \cos \varphi) \\ \text{Sen } \varphi & \cos \varphi & \text{Sen } \varphi \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (1.9)$$

$$D = \begin{vmatrix} 1 & \varphi \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

b) Entrada y salida bajo cualquier ángulo.

En la figura 1.2 se muestra un sector magnético en el cual el haz de iones no entra ni sale normalmente a las fronteras del imán. Se define el ángulo de entrada  $\alpha$  como el ángulo entre la normal a la frontera del polo y la línea del rayo central en el espacio de entrada;  $\beta$  será el ángulo de salida entre la normal a la frontera del polo y la línea del rayo central en el espacio de salida. El signo del ángulo es positivo cuando las normales están del lado exterior del haz con respecto al centro de curvatura.

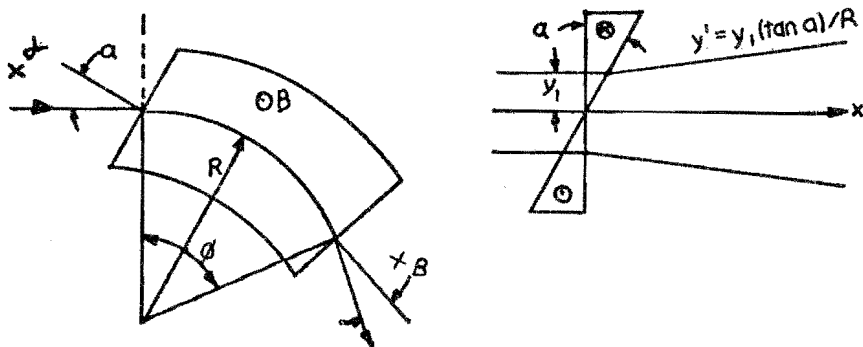


Fig.1.2 Imán con ángulos de entrada y de salida diferentes de cero



Las matrices H y V para el enfoque horizontal y vertical en sectores magnéticos, cuando el entrehierro es pequeño en comparación con el radio de curvatura R, son entonces

$$\begin{array}{ccc|c}
 \frac{\cos(\psi - \alpha)}{\cos \alpha} & \sin \psi & (1 - \cos \psi) & \\
 \frac{-\sin(\psi - \alpha - \beta)}{\cos \alpha \cos \beta} & \frac{\cos(\psi - \beta)}{\cos \beta} & \sin \psi + (1 - \cos \psi) \tan \beta & (1.11) \\
 0 & 0 & 1 & 
 \end{array}$$

$$= \begin{array}{cc|c}
 1 - \psi \tan \alpha & \psi & \\
 -\tan \alpha - \tan \beta + \psi \tan \alpha \tan \beta & (1 - \psi \tan \beta) & 
 \end{array} \quad (1.12)$$

### 1.3. Propiedades de Enfoque para un Sector Magnético Unido a Espacios de Vuelo Libre.

Se considera a un imán en unión de espacios de vuelo libre arreglados de tal forma que los haces emergentes en un punto serán el objeto de entrada del siguiente arreglo, de manera tal que obtengamos la matriz de transferencia vertical u horizontal total de un sistema para obtener el comportamiento del sistema completo objeto-imagen.

La condición para el enfoque de punto a punto en el plano horizontal es que el término  $\frac{\partial y_2}{\partial y_1}$  sea 0. Esto sig-

nifica que los haces chocarán <sup>en</sup> el plano imagen en  $X_2 = 0$  sin importar la dirección que tenían cuando salieron del objeto  $X_1 = 0$ .

### 1.3.1. Amplificación

La amplificación de un sistema magnético se define como la razón entre las dimensiones lineales de la imagen y objeto en el plano bajo consideración. Por lo tanto, la amplificación horizontal es:

$$M_H = \frac{\partial y_1}{\partial y_2} \text{ para la posición donde } \frac{\partial y_2}{\partial y_1} = 0 \quad (1.13)$$

y la amplificación vertical es  $M_V$

$$M_V = \frac{\partial z_1}{\partial z_2} \text{ para la posición donde } \frac{\partial z_2}{\partial z_1} = 0 \quad (1.14)$$

### 1.3.2. Dispersión

Partículas con diferente momento que salen del punto objeto no chocarán en el plano imagen en la misma posición. Definimos a la dispersión  $D$  como

$$D = \frac{A_y}{A_p} \frac{p}{R} = \frac{\partial y}{\partial \delta} \quad (1.15)$$

#### 1.4. Diseño del Espectrómetro de Masas.

El espectrómetro de masas para análisis isotópico de oxígeno y carbono debe ser capaz de tener una dispersión entre los haces de masa 44, 45, 46 suficiente (del orden de 1/2 cm) para poder colocar sin problemas tres sistemas colectores, tipo caja de Faraday, independientes en la región del colector. Con ello se logra hacer las medidas de abundancia isotópica de las moléculas de  $\text{CO}_2$  (masas 44, 45, 46 uam).

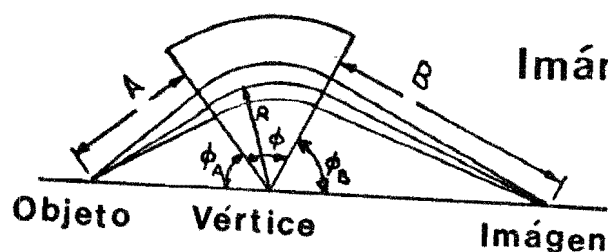
El Instituto de Física tenía en existencia sectores magnéticos de  $60^\circ$  que podían admitir radios de curvatura del orden de 28 cm. A partir de ellos se calculó la dispersión y amplificación del sistema con las siguientes dimensiones mecánicas para la construcción del espectrómetro:

Ángulos  $\alpha = \beta = 2.5$ ;

sector magnético con ángulo  $\psi$  de  $55^\circ 26'$ ,

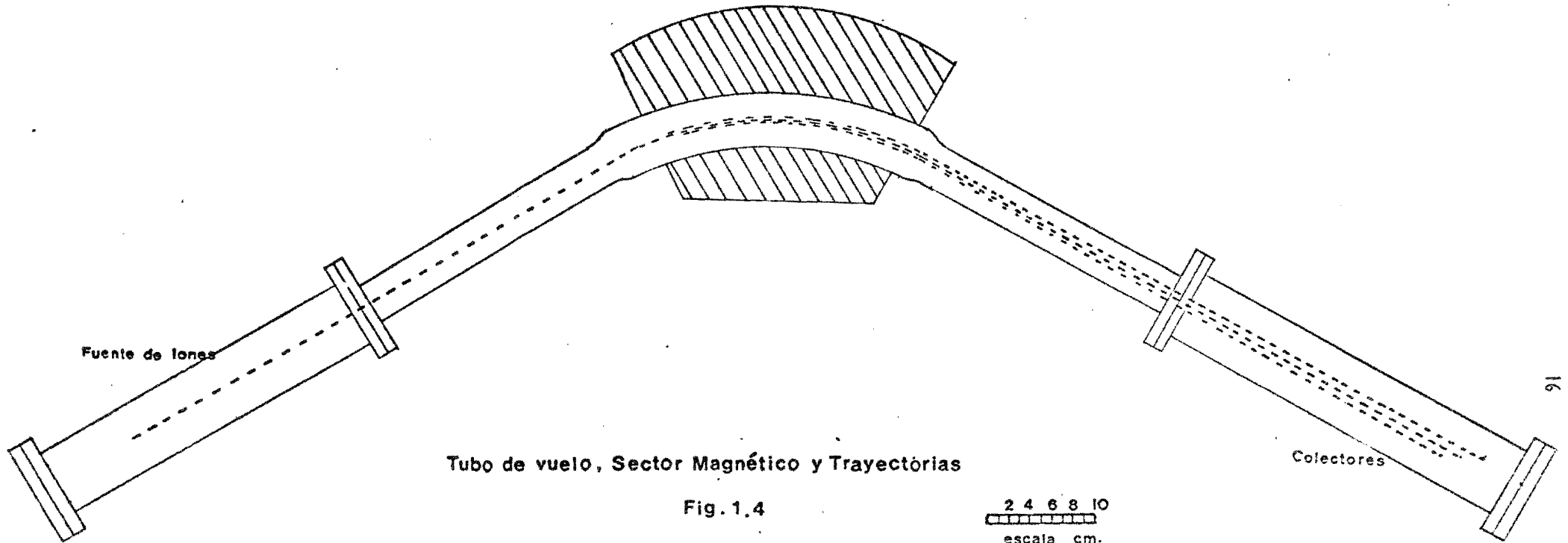
distancia entre fuente de iones y cara del sector magnético 56.5 cm. Ángulo de deflexión  $\Theta = 60^\circ$ . Radio de curvatura de la trayectoria 30 cm. En la Fig. 1.4 se tiene un plano a escala del tubo de vuelo con las longitudes y ángulos de las trayectorias calculadas para el espectrómetro de masas.

En la tabla 1.1 aparecen los coeficientes que se utilizan en el cálculo de la óptica de iones.



Imán en condición de enfoque  
"Barber"

Fig. 1.3



Tubo de vuelo, Sector Magnético y Trayectorias

Fig. 1.4

2 4 6 8 10  
escala cm.

Tabla I.1. Coeficientes de enfoque para la matriz horizontal.

Coeficientes

Valor numérico

$$y/y = \frac{\cos(\varphi - \alpha)}{\cos \alpha} = \frac{\cos(60 - \alpha)}{\cos 2.5} = .5378$$

$$y/y' = \operatorname{Sen} \varphi = \operatorname{Sen} 60 = .866$$

$$y/s = (1 - \cos \varphi) = (1 - \cos 60^\circ) = .500$$

$$y'/y = \frac{\operatorname{Sen}(\varphi - \alpha - \beta)}{\cos \alpha \cos \beta} = \frac{\operatorname{Sen}(60^\circ - 2.5^\circ - 2.5^\circ)}{\cos 2.5 \cdot \cos 2.5} = -.820$$

$$y'/y' = \frac{\cos(\varphi - \beta)}{\cos \beta} = \frac{\cos(60 - 2.5)}{\cos 2.5} = .537$$

$$= \operatorname{Sen} \varphi + (1 - \cos \varphi) \tan \beta = \operatorname{Sen} \varphi + (1 - \cos \varphi) \tan 2.5 = .888$$

La matriz horizontal para el imán del espectrómetro tendrá los valores

$$\begin{vmatrix} .538 & .866 & .5 \\ -.820 & .537 & .888 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (1.16)$$

La matriz de transferencia horizontal para vuelo libre en una distancia  $L_1$  se tiene en la ecuación (1.10). La distancia  $L_1$  es la correspondiente entre el campo magnético efectivo y la fuente de iones. Para el caso del imán del Instituto de Física, el campo magnético efectivo se extiende hasta 1.7 cm. fuera de la frontera por lo que la distancia  $L_1 = 56.5 - 1.7 = 54.8$  cm. Sustituyéndose este valor en la ec. (1.10) y multiplicando por la matriz (1.16) se tiene,

$$\begin{vmatrix} .538 & 1.85 & .5 \\ -.820 & .966 & .888 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} .538 & .866 & .5 \\ .820 & .537 & .888 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 1.833 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (1.17)$$

La matriz (1.17) debe de ser multiplicada por la otra matriz de transferencia horizontal para vuelo libre con una distancia  $L_2$  que será la distancia de enfoque del sector

$$\begin{vmatrix} 1 & L_2/R & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} .538 & 1.85 & .5 \\ -.820 & .966 & .888 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (1.18)$$

que será igual a

$$\begin{vmatrix} .538 & -.820 L_2/R & 1.85 - .966 L_2/R & L_2/R .888 \\ -.820 & & .966 & .888 \\ 0 & & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (1.18')$$

Si se considera al rayo central correspondiente a la masa 45 con un radio de curvatura de 30 cm y se sabe que la condición de enfoque en el plano horizontal se cumple cuando el término  $\partial y_2 / \partial y_1 = 0$ , entonces

$$L_{45} = \frac{1.85 \times 3}{.966} = 57.45 \quad (1.19)$$

A través de la ec. (1.4), al producirse un pequeño incremento de masa, el radio de curvatura de la trayectoria del haz cambiará como

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta m}{2m} = \frac{\Delta p}{p}$$

$$\text{Por lo que } \Delta r = r \Delta m / 2m = .333$$

De la condición de enfoque  $\partial y_2 / \partial y_1 = 0$

$$L_{46} = \frac{1.85}{.966} \times 30.333 = 58.09 \quad (1.19a)$$

$$L_{44} = \frac{1.85}{.966} \times 29.667 = 56.81 \quad (1.19b)$$

La dispersión entre los haces 44, 45, 46 se calcula como se describió en la ec. (1.15), usando un coeficiente de enfoque

$\partial y / \partial \delta$ , que para este caso es igual a 2.18, por

lo que

$$D = \frac{\partial y}{\partial \delta} = 2.18 = \frac{\Delta y}{\Delta p} \frac{p}{R} \quad \Delta y = 2.18 \frac{R \Delta p}{p}$$

$$\Delta y = .726 \text{ cm.}$$

La amplificación del haz de iones en el punto de enfoque está dado por la ec. (1.14), por lo que

$$M = \left| \frac{\partial y_2}{\partial y_1} \right| = \left| .538 - \frac{.820 \times 57.45}{30} \right| = 1.03$$

La matriz de transferencia horizontal total del sistema magnético del espectrómetro será

$$H = \begin{vmatrix} -1.03 & 0 & 2.18 \\ .820 & -.966 & .888 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

De donde pueden calcularse las coordenadas  $y_{2/R}$   $y_2'$

y como:

$$\begin{vmatrix} y_{2/R} \\ y \\ \delta \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -1.03 & 0 & 2.18 \\ -.820 & -.966 & .888 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} y_1/R \\ y_1' \\ \delta \end{vmatrix}$$

En la tabla 1.2 se tienen los cálculos de los coeficientes para la determinación de la trayectoria de los iones en el plano vertical.

De acuerdo con la ecuación (1.12) la matriz de transferencia vertical del imán selector será:

$$\begin{vmatrix} -1.62 & 60 \\ .027 & -1.62 \end{vmatrix}$$



Tabla 1.2.- Coeficiente de enfoque para la matriz vertical

Coeficiente	Valor numérico
$z/z$ $1 - \varphi \tan \alpha$	$1 - 4 \tan 2.5 = -1.62$
$z/z'$ $\varphi$	$\varphi = 60^\circ$
$z'/z$ $-\tan \alpha - \tan \beta$ $+ \varphi \tan \alpha \cdot \tan \beta$	$-1 \tan \alpha - \tan \beta = .027$ $+ 4 \tan \alpha \cdot \tan \beta$
$z'/z'$ $1 - \varphi \tan \beta$	$1 - 60 \tan 2.5 = -1.62$

De manera análoga al movimiento en el plano horizontal y sustituyendo las distancias  $L_1 = 54.8$  y  $L_2 = 57.03$  con el radio de curvatura de 30 cm, la matriz de transferencia en el plano vertical para el espectrómetro será

$$D = \begin{vmatrix} 1.67 & 54.02 \\ .027 & 1.57 \end{vmatrix}$$

Las coordenadas del movimiento del haz dentro del sistema del espectrómetro se pueden calcular como

$$\begin{vmatrix} z_2/R \\ z_2' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1.67 & 54.02 \\ .027 & 1.57 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} z_1/R \\ z_1' \end{vmatrix}$$

El resultado de las trayectorias en la región del colector del espectrómetro puede resumirse en la Fig. 1.4, donde se muestran las dispersiones y los ángulos de cada haz.

## CAPITULO II

## DESCRIPCION DEL INSTRUMENTO

El espectrómetro de masas consta principalmente de cinco partes: sistema de vacío, sistema de introducción de muestras, cámara de ionización o fuente de iones, analizador magnético y detector de los iones que han sido separados por el analizador. En la fig.2.1 se muestra una vista esquemática de un espectrómetro de masas empleando un sector magnético de  $60^\circ$ . Utilizando este tipo de geometría en el instrumento, la rendija de salida de la fuente de iones, el centro del sector magnético y las rendijas de los colectores están en una línea recta por lo que  $\alpha + \beta + \gamma = 180^\circ$ .

2.1. Sistema de Vacío.

Para poder realizar con precisión las medidas de intensidad de los haces de iones y garantizar que éstos sean proporcionales al número de moléculas que existen en la muestra, es esencial producir en el tubo de vuelo del espectrómetro, en condiciones de operación, una presión total de  $10^{-8}$  torr.

Operar al espectrómetro a esa baja presión tiene como objeto reducir al máximo las posibles perturbaciones que afectan la medida del haz de iones, entre las que podemos contar:

- colisiones del haz con moléculas de gas cuando están

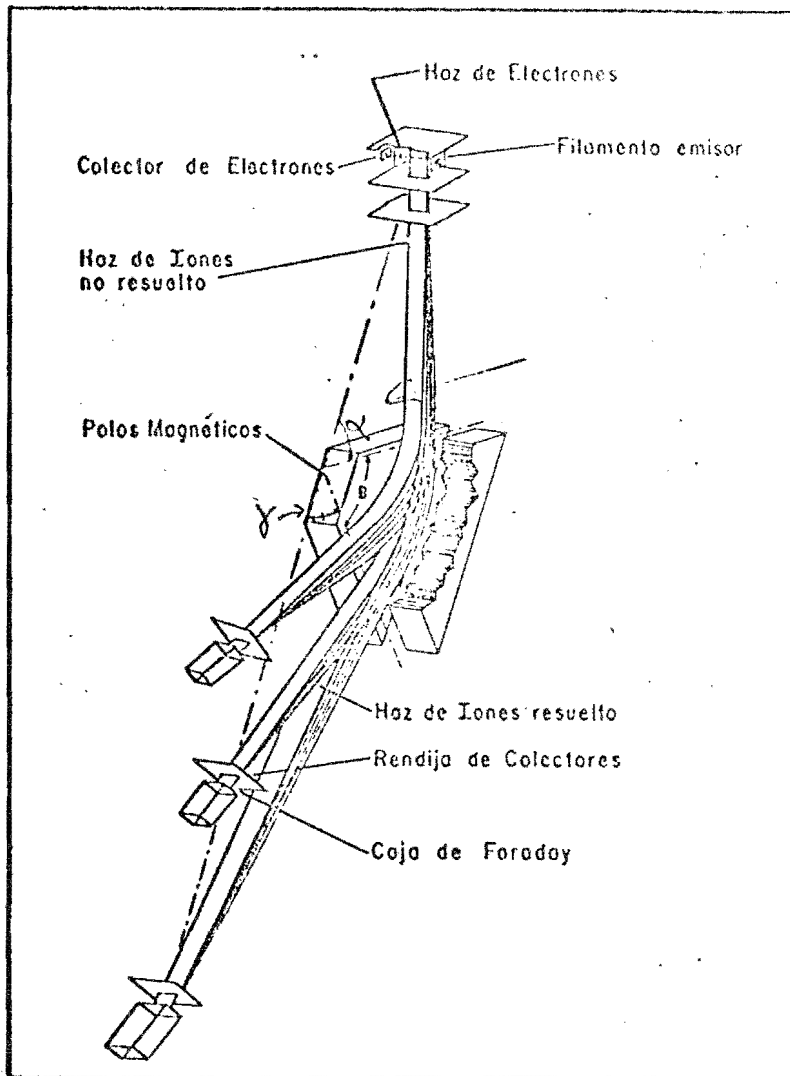


Fig 2.1 Espectrómetro de masas ( vista esquemática )

cruzando de la región de ionización a la región del colector

- eliminar las moléculas de gas residual
- evitar variaciones de la presión en la región de ionización mediante un bombeo uniforme.

En la figura 2.2 se muestra un diagrama del tubo de vuelo del espectrómetro así como del sistema de vacío.

Para lograr el ultra-alto vacío la selección de los materiales que se utilizan en el espectrómetro deben cumplir las siguientes especificaciones:

- deben ser lo suficientemente cerrados para evitar el paso del gas entre el exterior e interior
- a una temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  deben poseer una presión de vapor suficientemente baja
- no deben de liberar cantidades excesivas de gases ocluidos o gases disueltos
- deben resistir temperaturas de  $200^{\circ}\text{C}$  para poder desgasificar las superficies que están expuestas al vacío.

El material empleado en la construcción del tubo de vuelo del espectrómetro fue el acero inoxidable antimagnético tipo 304. Además de cumplir con las especificaciones arriba enunciadas, este material tiene la ventaja de dar rigidez mecánica para mantener su forma. El tubo de vuelo del espectrómetro está formado por tramos rectos, y un tubo con  $60^{\circ}$  de sector y 30 cm de radio, que forman una unidad mediante unas bridas de unión.

Todas las uniones de los tubos que forman el siste-

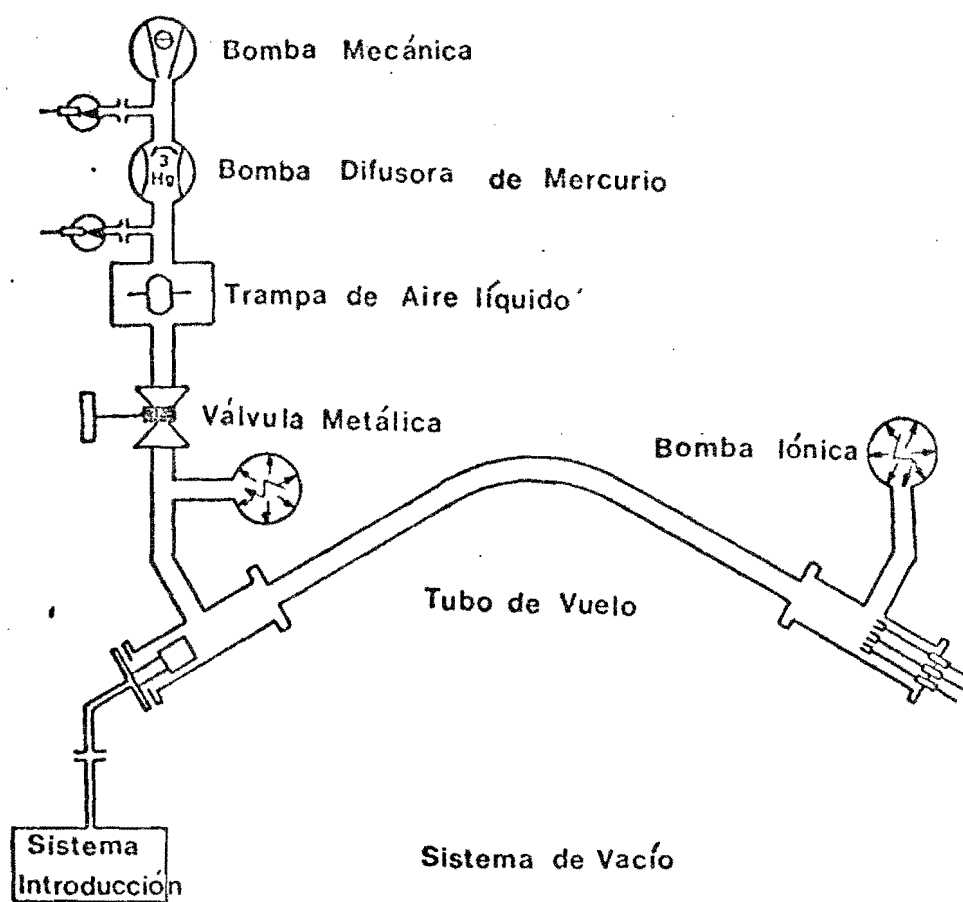


Fig. 2.2

ma de vacío y del tubo analizador son del tipo Varian y emplean como material de sello empaques de cobre OFC o aluminio, que no desprenden gases y que al ser oprimidos por las bridas de acero inoxidable forman un sello tan perfecto que evitan fugas, además, pueden ser calentados para ser desgasificados. En el sistema de vacío todas las soldaduras se realizaron en atmósfera inerte y con heliarc, para evitar porosidad en las uniones y de esta manera al fundir con heliarc el propio acero inoxidable de las dos partes a soldar, hace posible obtener un sistema de vacío limpio que satisface las especificaciones de limpieza y hermeticidad necesarias.

Para evacuar al tubo de vuelo del espectrómetro utilizamos dos bombas iónicas de 20 l/seg Marca Varian y así poder alcanzar el vacío de  $10^{-8}$  torr en condiciones de trabajo. La acción del bombeo se lleva a cabo mediante la ionización del gas dentro de la bomba por un campo eléctrico muy alto (8,000 volts). Los iones positivos formados viajan al ánodo de la bomba siguiendo una trayectoria helicoidal por la acción de un campo magnético, y al chocar con el ánodo que es de titanio se ocluyen y reaccionan químicamente con él, eliminando el gas de manera permanente. El pre-vacío necesario antes de que estas bombas empiecen a operar es proporcionado por un sistema de bombeo con difusora, trampa de aire líquido y bomba mecánica, los que están separados del tubo de vuelo del espectrómetro por una válvula totalmente metálica, lo que permite aislar al tubo de vuelo de sus bombas iónicas y así alcanzar el alto vacío necesario.

El vacío dentro del tubo del espectrómetro se mide directamente con la corriente que pasa a través de la bomba iónica.

## 2.2. Sistema de Introducción de Muestras

Para el diseño de un sistema de introducción al espectrómetro de masas y lograr que éste pueda medir con precisión las relaciones isotópicas, se debe cumplir con lo siguiente:

- no debe cambiar con el tiempo la composición del gas en el recipiente que contiene a las muestras
- el sistema de introducción no debe producir discriminación en masas al pasar el gas a través de él y, por lo tanto, las corrientes de iones medidas por el espectrómetro deben ser proporcionales a las presiones parciales existentes en la cámara de reserva de la muestra
- tampoco debe cambiar con el tiempo la razón de flujo que entra a la cámara del espectrómetro.

Existen dos tipos de sistemas de introducción que casi llenan por completo los criterios mencionados, y se conocen con el nombre de "fuga molecular" y "fuga viscosa". En el espectrómetro de masas utilizamos la segunda, por tener la ventaja de que el gas se introduce al espectrómetro de masas de un recipiente a relativa alta presión  $\approx$  100 torrs. Esto simplifica al sistema de introducción y hace posible de una manera sencilla, la alimentación continua de gas al espectrómetro para su análisis.

El sistema completo de introducción del espectrómetro (fig. 2.3) consta de dos subsistemas alimentadores dotados de fuga viscosa que se alternan para llevar el gas muestra y el gas patrón al espectrómetro (como lo describió C.R. McKinney en 1950). Cada subsistema está compuesto de volumen variable para ajuste de presión, manómetro, válvulas para el manejo de gas y del vacío, así como su capilar para producir la fuga viscosa. Se detalla en el Apéndice I, por ser muy importante para la operación del aparato, las ecuaciones que describen el comportamiento del flujo de un gas binario a través de la "fuga viscosa" desarrolladas por Hasted y Nier (en 1950) así como el resultado experimental correspondiente obtenido con este espectrómetro.

Al final, los capilares se interconectan mediante un juego de válvulas electromecánicas, que al operar conducen el gas que se analiza al espectrómetro de masas y el otro gas se conduce a una bomba iónica de 15 l/seg que actúa como bomba de desecho; esta bomba es independiente del sistema de vacío del espectrómetro, pero tiene una presión y velocidad de bombeo igual a la que tienen las bombas del espectrómetro para poder mantener las condiciones de flujo idénticas para el gas patrón ó el gas muestra. Esta continuidad en el flujo es indispensable para lograr precisión y exactitud en los resultados.

Las válvulas electromecánicas que seleccionan el gas hacia el espectrómetro lo cambian en una fracción de segundo y por ser de fuelle y con asiento de "kel F" no tienen efecto de memoria, no permiten la mezcla de gases entre patrón y



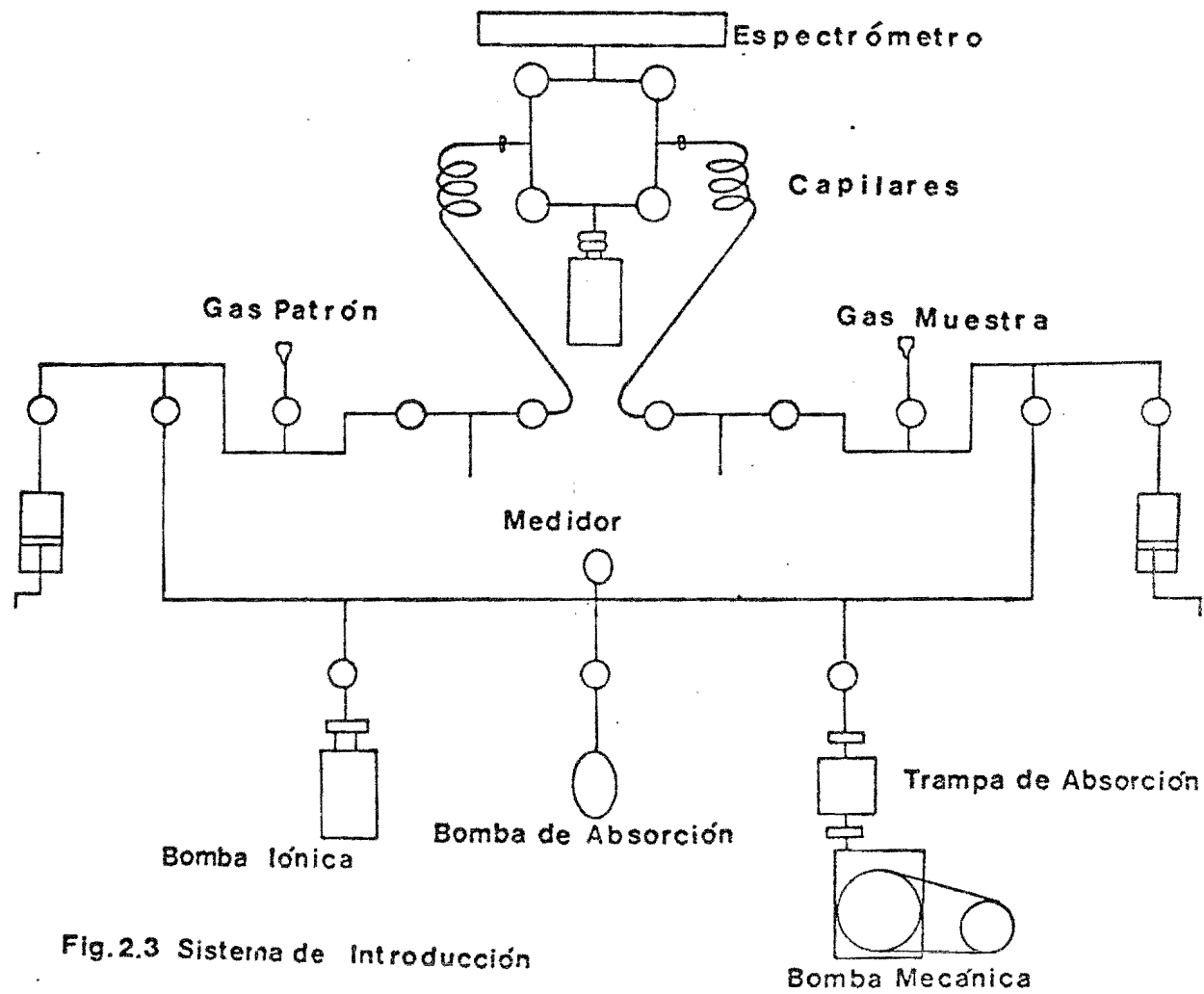


Fig.2.3 Sistema de Introducción

muestra, ni tampoco se presenta una contribución de la atmósfera.

En la fig. 2.3 presento un diagrama esquemático del arreglo de las válvulas para manejar al gas patrón y al gas muestra. Estas válvulas son de acción rápida para que en la operación de cerrar o abrir en la válvula no se produzca fraccionamiento isotópico y así el manejo del gas a través del sistema se lleve a cabo correctamente. Las válvulas están interconectadas entre sí y para soldarlas se utilizó Heliarc y, en lugares donde la unión no es permanente, utilizamos uniones Giro-lock.

### 2.3. Fuente de Iones

Es en esta parte del instrumento donde las moléculas de gas por analizar se ionizan mediante un haz transversal de electrones de baja energía; posteriormente se configuran en forma de haz para su separación dependiente de la masa bajo la acción de un campo magnético.

Las características principales que debe tener una fuente de iones ideal para análisis isotópico son las siguientes:

- el haz de iones producido debe tener intensidad suficiente para la medición precisa de los haces de iones, una intensidad de  $10^{-9}$  Amp es muy deseable
- los haces de iones deben ser estables, para poder permitir la comparación y medida de los mismos

- la dispersión de energía debe de mantenerse lo más baja posible, del orden de 1 eV
- el diseño debe evitar la formación de iones que no provengan del gas que se está analizando
- no debe tener efectos de memoria entre muestras sucesivas.

Existen varios tipos de fuentes de iones, pero la que cumple de mejor manera las características antes mencionadas es la fuente de iones por impacto de electrones que fue desarrollada principalmente por Dempster (1922) y Hier (1940); su operación se basa en la interacción de electrones de baja energía con el gas que fluye a través de la región de ionización en flujo molecular, en donde el electrón que golpea a las moléculas tiene suficiente energía para desprender un electrón de las capas exteriores de la molécula, quedando ésta cargada positivamente y susceptible de ser desplazada por la acción de los campos eléctricos y magnéticos.

Los electrones provienen de la emisión termoiónica de una superficie conductora (filamento) al cual se le ha aumentado la temperatura por efecto del paso de corriente a través del filamento. El incremento de la temperatura eleva los niveles de energía de los electrones libres del conductor. La cantidad de electrones liberados de la superficie de cualquier material está relacionada con la temperatura absoluta y la función trabajo del material por la ecuación siguiente: R.W. Landee

$$J = 1000 A T^2 e^{-q_w/kT}$$

(2.3.1)

donde  $J$  es la corriente de electrones en  $\text{ma/cm}^2$  de la superficie emisora,  $A$  es una constante que depende del tipo de emisión (para el caso del tungsteno  $= 60.2$ ),  $W$  es la función trabajo del emisor, expresada en el electrón-volt (para el tungsteno  $W=4.52$ ),  $k$  es la cte. de Boltzman para gases y  $q$  la carga del electrón.

La expresión (2.3.1) para la emisión es válida cuando el emisor y otro electrodo están al vacío y existe un potencial positivo entre la superficie emisora y el electrodo colector.

Los electrones que se encuentran en el espacio entre la superficie emisora y la placa de la cámara de ionización, pueden inhibir el desprendimiento de nuevos electrones debido a su carga. A este fenómeno se le conoce con el nombre de zona límite de carga espacial (ver fig. 2.4).

En la fig. 2.4 se muestran las regiones más importantes en un diagrama, voltaje placa contra corriente de un diodo emisor.

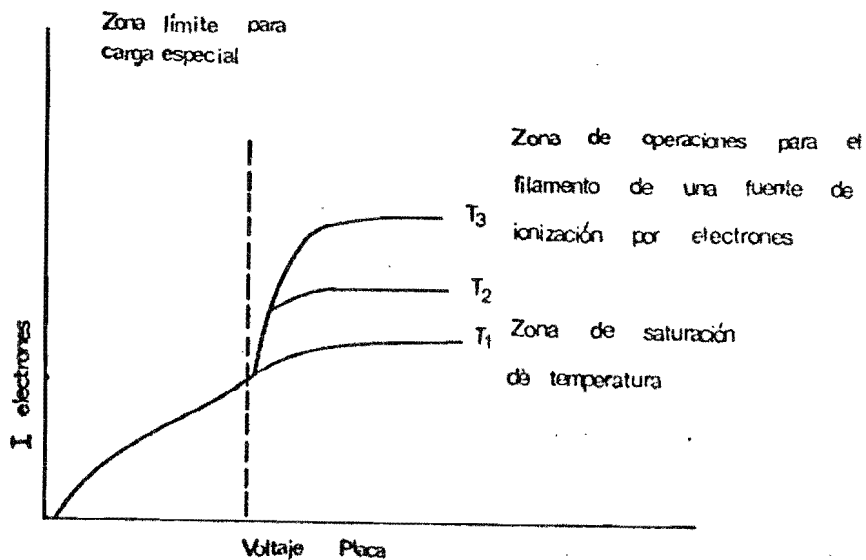


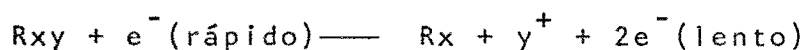
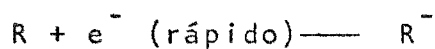
Fig 2.4 Corriente de placa en un diodo como función del voltaje para varias temperaturas.

Quando el voltaje es suficientemente alto ( $\approx 40$  volts) y la temperatura del filamento alrededor de  $2000^{\circ}\text{C}$  (para el tungsteno), la corriente entre la placa y el filamento está determinada por la temperatura del filamento. A esta condición de trabajo se le conoce como zona de temperatura de saturación (ver fig. 2.4).

### 2.3.1. El Proceso de Ionización

La fuente de iones por bombardeo de electrones está construida de tal manera que se pueden producir iones mediante choques entre las moléculas neutrales y los electrones generados por el filamento. Al momento del choque, el electrón cede una fracción de su energía cinética a la molécula neutra, pudiendo esto causar la formación de un ión positivo. Dependiendo del tipo de moléculas ( $R$ ,  $R_x$ ,  $R_y$ ) y de la energía del electrón, pueden ocurrir las reacciones siguientes:

ionización simple:



ionización doble:



En general, para la mayoría de las moléculas la sección eficaz de ionización varía con la energía de los electrones, como se puede observar en la figura 2.5, donde se muestra la dependencia

de las diferentes secciones eficaz para cada proceso de ionización ya sea simple, doble ó de disociación de una molécula.

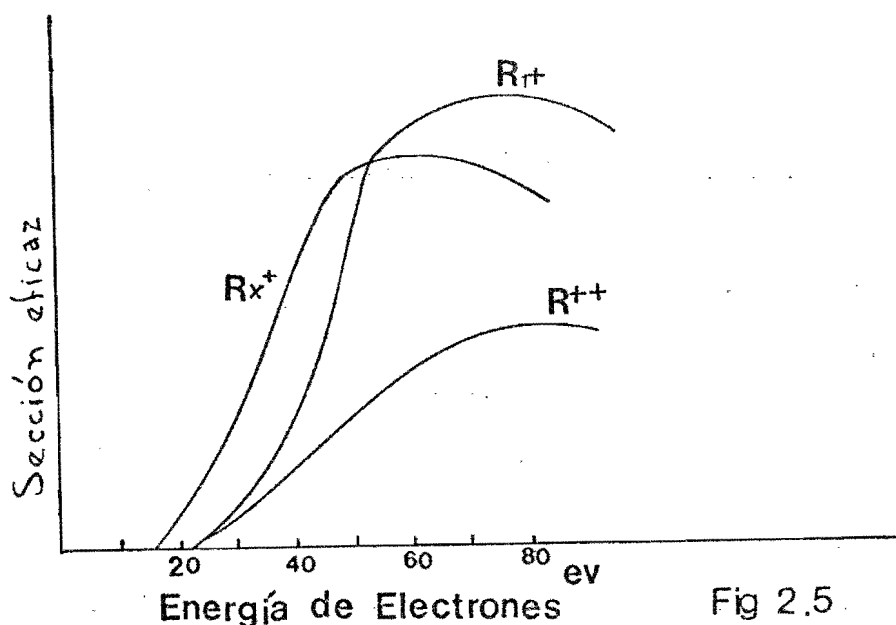


Fig 2.5.

Fig. 2.5.- Variación de la sección eficaz contra el voltaje de los electrones.

El ionizador más sencillo que se ocurre es un diodo modificado, al cual se le pudiera introducir el gas. Sin embargo tiene el inconveniente que la energía cinética de los electrones no sería constante y habría entonces una reacción química entre el gas a analizar y el filamento. Para eliminar este inconveniente indicado se efectúan tres orificios en el electrodo positivo, por dos de ellos se hacen pasar los electrones y, el gas, y por el otro se extraen los iones. (Fig. 2.6.)

Con esto se evita la reacción química directa del gas con el filamento, los iones se forman en una región casi equipotencial donde los electrones de ionización son casi monoenergéticos. Es conveniente extraer estos electrones para

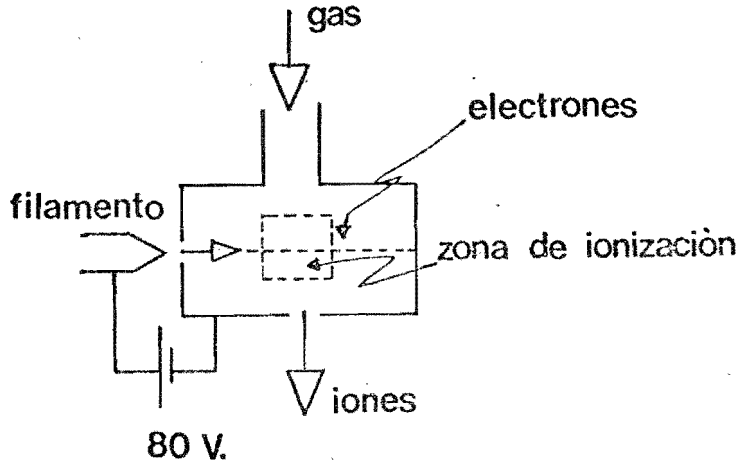


fig. 2.6

Fig 2.6 Fuente de iones tipo diodo

aumentar la eficiencia y evitar la formación de otras reacciones, por lo que al electrodo positivo (cámara de ionización) se le agrega un orificio más a lo largo de la trayectoria de los electrones y detras de él, se coloca un electrodo positivo respecto a la cámara para extraer el exceso de electrones. A este electrodo se le conoce con el nombre de trampa y opera a un potencial de unos  $\approx + 25$  Volts. La corriente que se detecta en este electrodo nos mide la corriente de los electrones que ionizan (corriente de ionización). Fig. 2.7

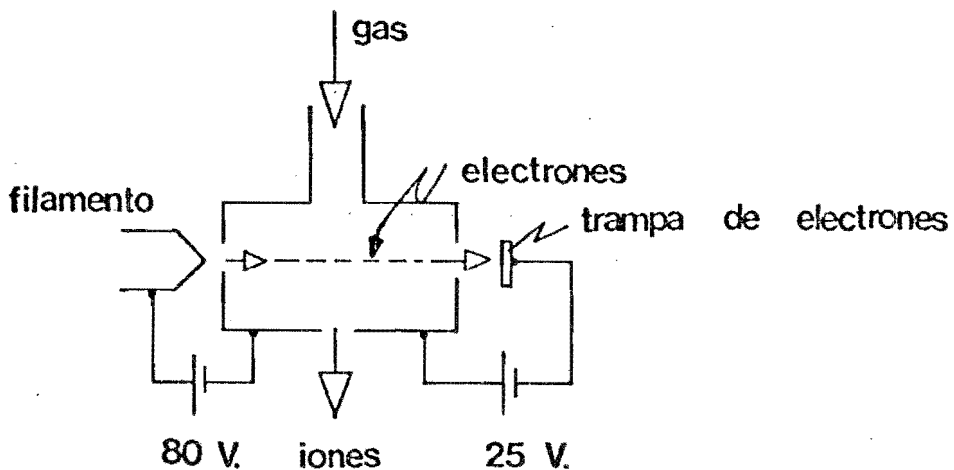


Fig 2.7 Fuente de iones tipo diodo con trampa de electrones

Con el objeto de aumentar la eficiencia de la cámara de ionización se le agrega un electrodo que actúa como repulsor de iones positivos y un campo magnético para colimar a los electrones (Fig. 2.8).

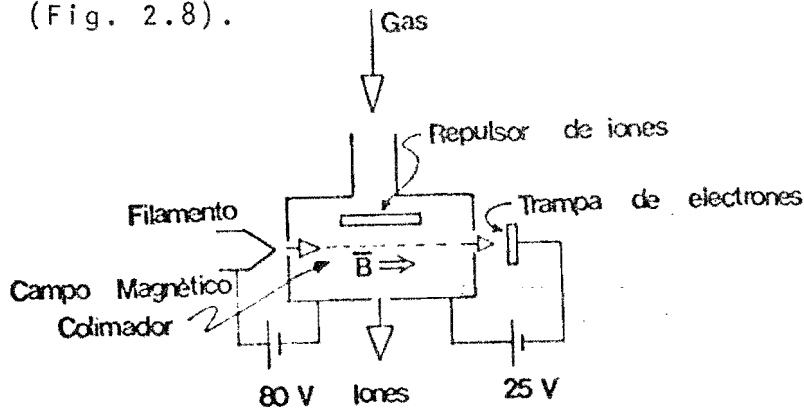


Fig 2.8 Fuente de iones tipo diodo con repulsor, trampa de electrones y colimador.

El repulsor positivo con un voltaje del orden de 15 Volts dentro de la cámara extrae rápidamente los iones formados en dirección del analizador. El campo magnético colimador de electrones se coloca paralelo a la trayectoria de los electrones con el objeto de producir recorridos helicoidales para los mismos, aumentando con esto la probabilidad de formar más iones y mantenerlos en la dirección de la trampa; la intensidad de este campo magnético es del orden de 300 gauss y afecta casi exclusivamente los electrones, obligando a que éstos se muevan en trayectorias helicoidales de un radio aproximado de 1/2 milímetro.

Aunque idealmente la región de ionización se debe mantener libre de campos eléctricos o magnéticos para obtener un haz de iones con energías bien definidas, en la práctica es muy ventajoso introducir al repulsor y al campo magnético, pues esto aumenta de manera muy notable la sensibilidad de la fuente, a



costa de una pequeña pérdida de poder de resolución del espectrómetro.

El gas por analizar proviene del sistema de introducción y es conducido a la región de ionización mediante un conducto de teflón en el tramo comprendido entre la entrada al sistema de alto vacío y la cámara de ionización.

Sólo una pequeña porción de las moléculas del gas que entra en la cámara de ionización choca con algún electrón; de estos choques algunas moléculas de gas pierden un electrón de sus órbitas formando así una molécula ionizada positivamente.

La probabilidad de formar un ión es de aproximadamente 1 en  $10^4$  cuando dentro de la cámara de ionización existe una presión de  $10^{-5}$  torr y la corriente de ionización es de 100  $\mu$ A a 70 ev de energía. En estas condiciones la corriente de iones producida puede ser de aproximadamente  $10^{-10}$  Amp. El parámetro más importante a controlar en las fuentes de iones por impacto de electrones es el de la corriente del haz de electrones, que debe permanecer constante y sin alterarse por cambios en el voltaje de línea, variaciones en la temperatura del filamento o diferente tipo o cantidad de gas en la cámara de ionización.

El número de iones producidos depende de la energía y de la corriente de electrones; por lo que estos dos parámetros se deben controlar cuidadosamente con una regulación electrónica de 1 parte en  $10^4$ , si se quiere llevar a cabo un análisis isotópico de  $\text{CO}_2$  con precisión y exactitud. Para efectuar esta regulación, el filamento emisor de electrones es alimentado por

una fuente de poder controlada por un sistema de amplificación con retroalimentación negativa; el amplificador-censa la diferencia entre la corriente de electrones en la trampa y el valor deseado de emisión para ajustar la potencia aplicada al filamento y así reducir esta diferencia. Asimismo, los voltajes entre filamento y cámara, trampa de electrones y cámara y repulsor y cámara son controlados por fuentes reguladas con amplificadores retroalimentados, que automáticamente regulan y mantienen los voltajes entre las diferentes partes de la fuente de iones. El circuito de regulador de emisión se muestra en la fig. 2.9.

Los iones formados por la ionización son acelerados a través de un cañón por la acción de unas lentes electrostáticas y están localizadas entre la región de formación de iones y la entrada al analizador de masas. Las lentes electrostáticas realizan simultáneamente 2 funciones: la extracción de los iones de la región de ionización, acelerando a los iones a la energía deseada, y el enfoque de los iones a la salida de la fuente de iones. Estas lentes electrostáticas no deben interferir con el proceso de la ionización ni tampoco introducir una dispersión de energía adicional o causar discriminación de masas.

En la figura 2.10 se muestra el arreglo de un sistema de ionización con un cañón acelerador. Este cañón consiste de un par de placas aisladas colocadas entre la cámara de ionización y la última rendija conectada a potencial de tierra. Esta última rendija, actúa como punto objeto, y es también llamada "entrada del analizador magnético" del espectrómetro; a

NOTAS:

▽ TIERRA DE POTENCIA

▽ AJUSTE PARA 20 KHZ

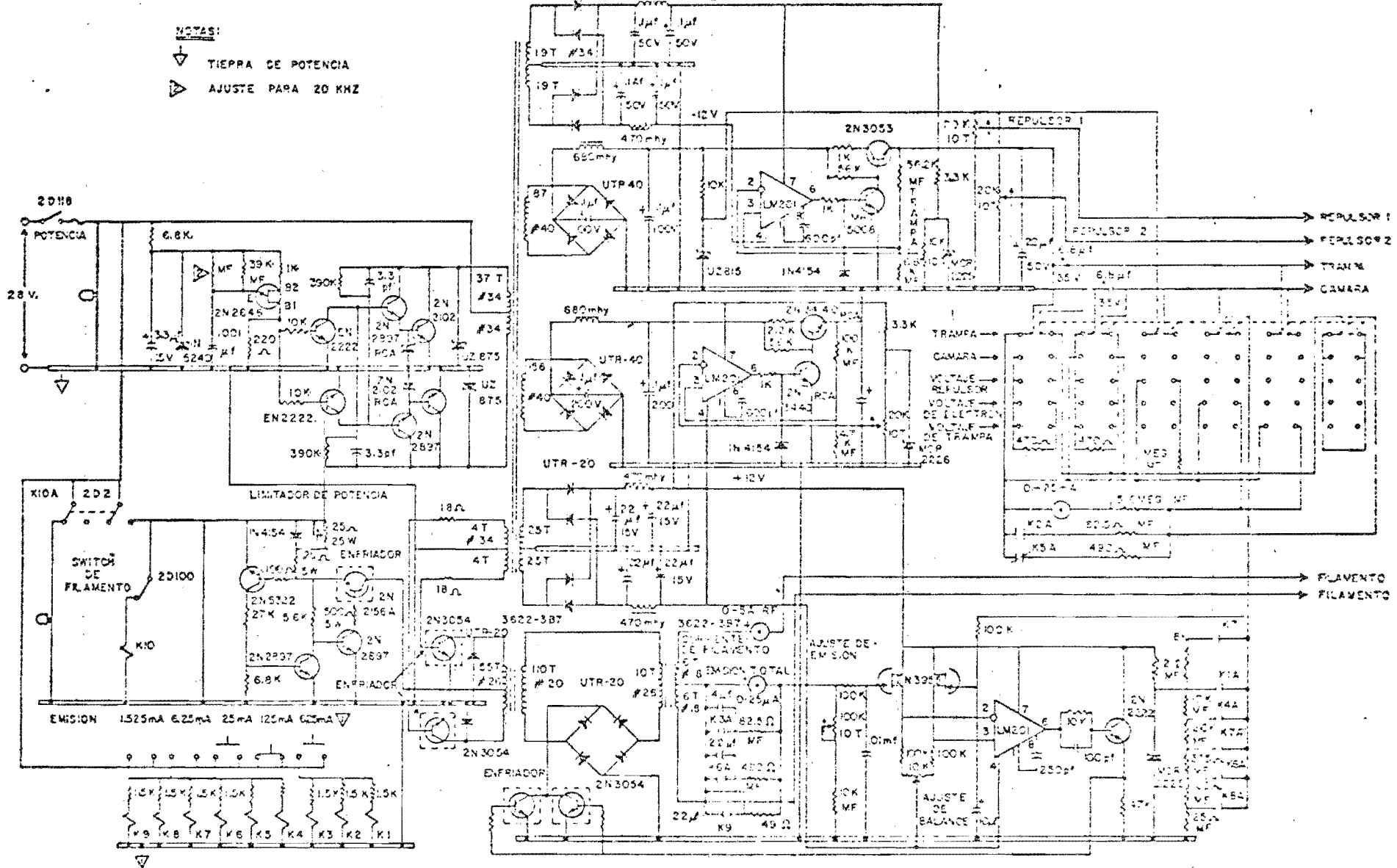
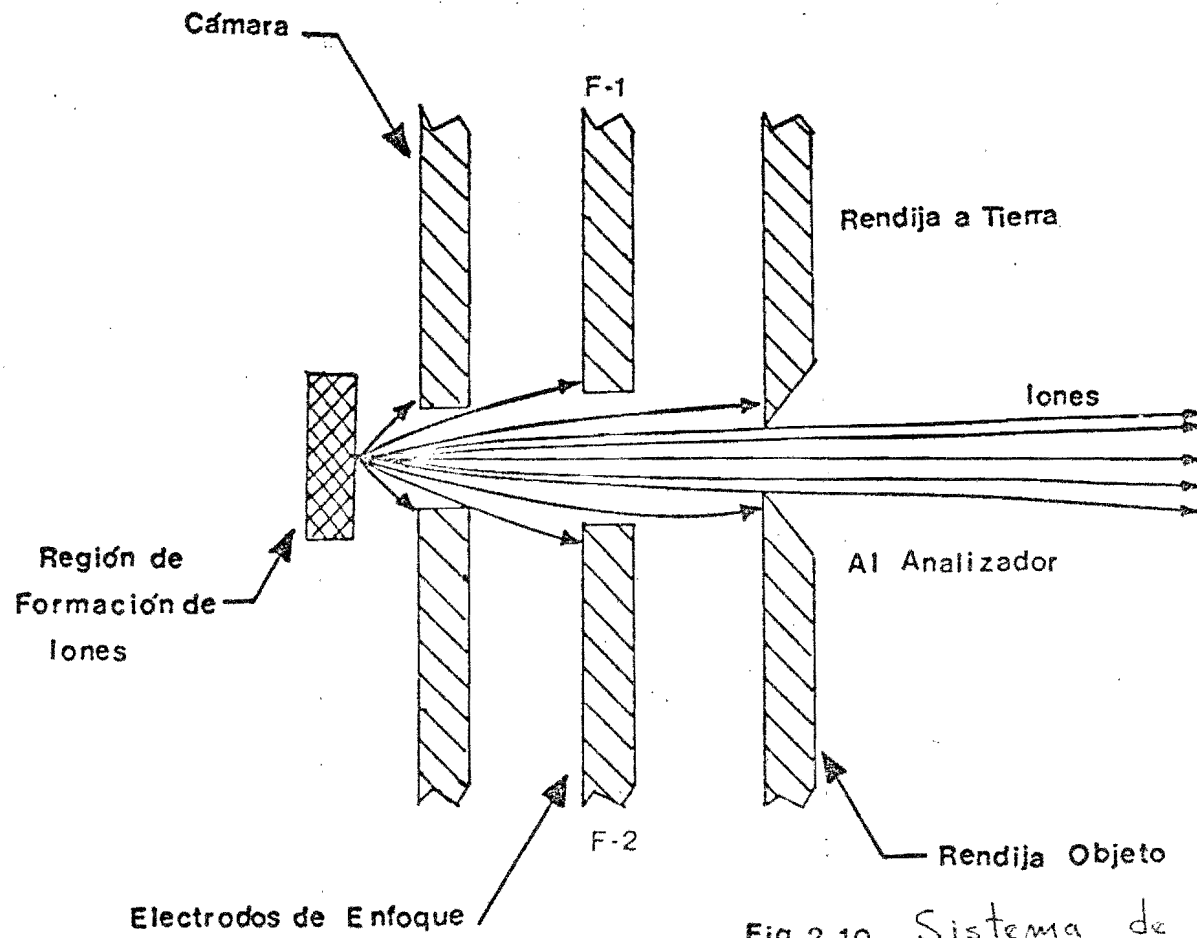


Fig 2.9 Regulador de emision para fuente de iones.



Electrodos de Enfoque

Fig. 2.10 Sistema de enfoque de iones en la fuente

Las placas aisladas se les conoce con el nombre de lentes electrostáticas y, para un voltaje de aceleración de iones de 3000 Volts, operan típicamente a un potencial de  $2100 \pm 200$  Volts. El circuito que les proporciona el voltaje es un divisor que se muestra en la fig. 2.11, el cual también puede hacer variar el voltaje  $\pm 15 \text{ V}$  respecto a ellas mismas para obtener la máxima transmisión de iones.

El campo eléctrico generado entre las lentes electrostáticas y la cámara penetra un poco en la región de ionización a través de la rendija de salida de iones. Con ello se favorece la extracción de los iones formados, los cuales recibirán una aceleración parcial y posteriormente, la aceleración final que causa el campo eléctrico entre las lentes electrostáticas y la rendija de tierra. El centrado del haz se obtiene por el ajuste de la magnitud y la polaridad del voltaje entre las lentes electrostáticas  $F_1$  y  $F_2$ .

Los potenciales que maximizan la intensidad del haz de iones formado, corresponden a la situación donde los campos eléctricos producen la acción de reenfocar el haz divergente de la cámara de ionización en la rendija de entrada al analizador. El ajuste del haz de iones a su máxima intensidad genera además, una mejor estabilidad de la corriente de iones.

Los voltajes de las lentes electrostáticas se derivan de un divisor que se conecta a la fuente de alto voltaje. En la Fig. 2.11 se muestra la forma de conexión entre la fuente de iones y el circuito divisor de alto voltaje; asimismo, la Fig. 2.10, es un esquema de como los iones formados en la región de ionización son acelerados y enfocados correctamente, tratando de

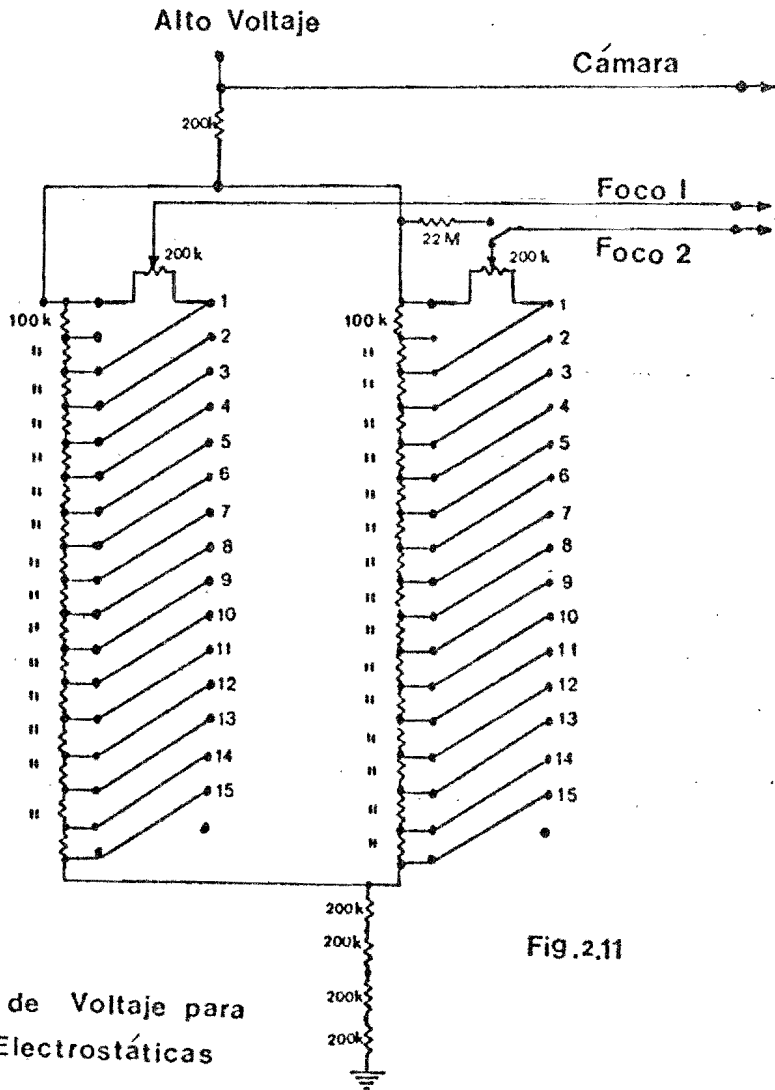


Fig.2.11

Divisor de Voltaje para lentes Electrostáticas

evitar choques con los electrodos de la fuente de iones. Sin embargo, si la fracción del haz que es interceptada es la misma para todas las masas, se tiene simplemente una atenuación del haz y no un efecto de atenuación con discriminación de masas, y no se presenta un problema grave.

En la práctica, las cosas no suceden de esta manera y el sistema de rendijas y lentes puede causar un efecto de "discriminación de masas", que definimos como la razón entre las corrientes medidas en el colector y la salida de la región de ionización, y que es dependiente de la masa de la partícula. Este efecto se debe principalmente a que las condiciones de enfoque para cada masa no son exactamente las mismas, las fracciones interceptadas son diferentes y por lo tanto la transmisión de iones dependiente de la masa, produciéndose así el indeseable defecto de discriminación de masas.

El efecto de discriminación de masas aumenta cuando la transmisión de la fuente es baja y viceversa. Por lo tanto, las rendijas de la fuente de iones deben estar construidas con una alineación mecánica precisa. En las fuentes de iones con imán para colimar electrones, el campo magnético influye para dar a los iones una componente de velocidad diferente, por lo que hay que evaluar el defecto para la discriminación y corregir o implementar un método de medida que lo elimine.

En el caso del espectrómetro de  $\text{CO}_2$ , se instaló la fuente de iones con alineación a la centésima de milímetro y el campo magnético de colimación de electrones, que es del orden de 300 gauss, no tiene efectos de discriminación de masas para las moléculas de  $\text{CO}_2$  con masas moleculares de 44, 45, 46,

u.a.m., por lo tanto, el efecto de discriminación de masas queda controlado. Además, al realizar las mediciones de patrón contra muestra de trabajo, este efecto queda completamente eliminado.

### 2.3.2. Efecto de la regulación electrónica sobre el Haz.

En el capítulo correspondiente a la óptica de iones se mostraron los factores de tipo geométrico que afectan al tamaño del haz. Sin embargo, pequeñas fluctuaciones del voltaje de aceleración causan variaciones en la energía cinética de los iones producidos. A partir de la ecuación de movimiento de los iones dentro del campo magnético, que podemos escribir como

$$\frac{M}{q} = K \frac{B^2 R^2}{E}$$

donde  $M$  es la masa de un ion con carga uno, en u.a.m.,  $B$  es la densidad de campo magnético en gauss,  $R$  el radio de la trayectoria circular en cm,  $E$  la energía cinética de los iones en volts y  $K$  una constante cuyo valor es  $4.86 \times 10^{-5}$ .

Se puede calcular el efecto de las fluctuaciones  $\pm \Delta V$  y  $\pm \Delta B$  sobre el ancho del haz, considerando que el radio de las trayectorias cambia:

$$\Delta W = \left| \frac{\Delta m}{M} \right| R = 2 R \left| \frac{\Delta B}{B} \right| + R \left| \frac{\Delta V}{V} \right|, \quad (2.3.1)$$

o sea el ancho del haz se ampliará por fluctuaciones en el campo eléctrico como  $\Delta W_e = R \Delta V/V$  y por fluctuaciones en el campo magnético como  $\Delta W_m = 2R \Delta B/B$ .



La dispersión en la energía cinética de los iones formados se puede deber a los siguientes factores:

- a) Los iones se forman en diferentes regiones dentro de la cámara de ionización y para cada una de estas existe un campo eléctrico diferente, teniendo los iones por lo tanto diferente potencial con respecto a tierra. La magnitud de esta dispersión de energía puede ser de aproximadamente 1 electrón volt.
- b) La estabilidad a corto plazo de la fuente utilizada para alimentar el voltaje de aceleración es mantenida por lo menos de 1 parte en  $10^4$ .
- c) Los potenciales de contacto que existen entre las diferentes secciones del armado de la fuente y el almacenamiento de cargas sobre algunas superficies, pueden modificar la energía de los iones que emergen de la fuente.

En general podemos decir que la dispersión total en energía al producir iones por bombardeo de electrones puede llegar a ser de 2 ó 3 volts pero se puede reducir a 0.2 ó 0.3 volts, cuidando todos los detalles de construcción del circuito del divisor de alto voltaje y de la regulación de emisión electrónica como son: blindajes en los alambres de alimentación, resistencias de precisión y condensadores estabilizadores

#### 2.4. Analizador Magnético

Es la parte del instrumento donde los iones provenientes

tes de la fuente se separan en haces con diferente masa molecular (Fig. 2.1). El analizador magnético es un electroimán que proporciona el campo magnético necesario para realizar la separación y está colocado entre la fuente de iones y el sistema de colección. Los iones viajan por el tubo de vuelo que subtende un ángulo de  $60^\circ$  y un radio de 30 cm, y que en esta región tiene una altura interior de 16 mm y 50 mm de ancho (Fig. 2.11). Las distancias entre la fuente de iones a la frontera del analizador magnético, así como la distancia entre éste y el sistema de colección, fueron calculados como se discutió en el capítulo de óptica de iones, por lo que aquí solamente se mencionan los detalles importantes y característicos de la construcción del electroimán.

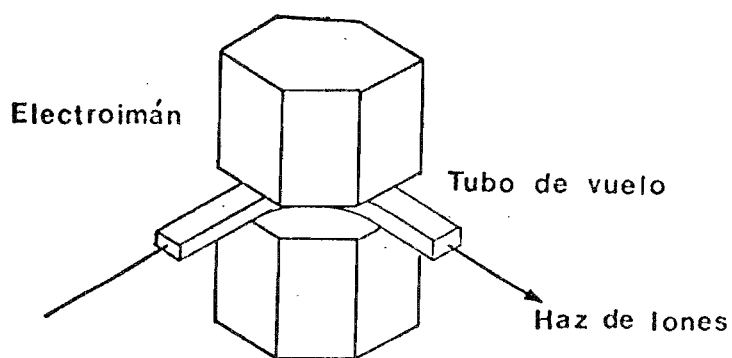


Fig.2.11

#### Tubo de Vuelo y Electroimán

Para que el analizador magnético opere correctamente, además de ajustar su posición física de acuerdo a lo calculado en la sección de óptica de iones, es necesario considerar además la estabilidad del campo magnético. Esto es importante por tratarse de un electroimán ya que pequeñas variaciones en la

intensidad del campo producirán un aumento en la sección transversal del haz, como vimos en la sección anterior; esta relación sería

$$\Delta W = 2r_e \Delta B/B$$

donde  $\Delta W$  es el aumento del tamaño del haz,  $r_e$  el radio central de los iones,  $\Delta B$  la variación del campo magnético y  $B$  la intensidad total del campo magnético.

Es importante reducir al mínimo el tamaño del haz para poder obtener en el espectrómetro precisión y exactitud en las medidas de relaciones isotópicas. Para poder obtener dentro del analizador un campo magnético uniforme y constante, la corriente que circula por las bobinas del electroimán debe tener una estabilidad del orden de  $1 \times 10^5$ . Esta corriente se obtiene de una fuente regulada marca Hewlett Packard modelo 6265B, que es susceptible de ser controlada y que tiene básicamente las características de estabilidad del controlador.

El controlador es un gáussmetro-controlador marca Varian Modelo FR-41, capaz de controlar el campo magnético en un intervalo de 30 gauss a 30 kilogauss, con una precisión de .001% y con una estabilidad de 1/50,000. En la fig. 2.12 se muestra la interconexión entre estos instrumentos J. Sierra (1974), M. Gargollo (1979)

#### 2.4.1. Cálculo del Electroimán:

Para calcular el campo magnético generado por corrientes eléctricas cuando hay materiales ferromagnéticos presentes, es necesario hacerlo a través de la ley de Ampere

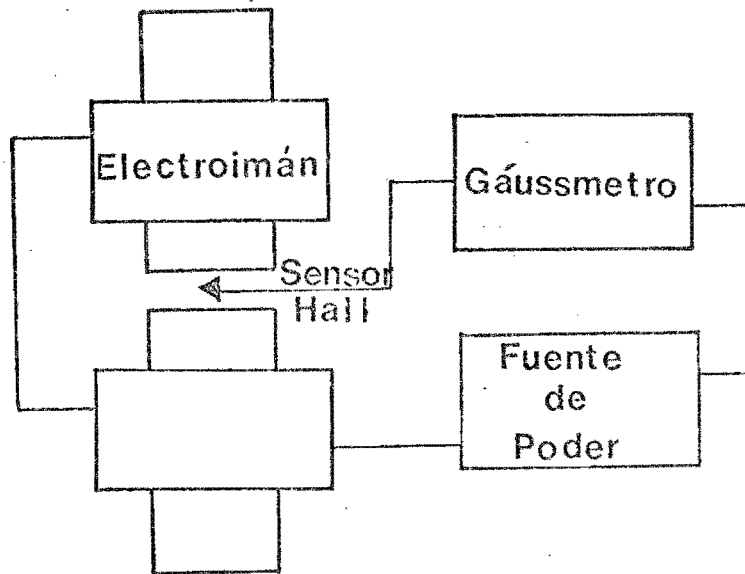


Fig. 2.12  
Sistema Electrónico de Electroimán

$$\oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = I_T$$

Quando hay un devanado, éste corta  $N$  veces la superficie de integración por lo que cada vuelta contribuye con " $I$ " corriente por lo que la corriente " $I$ " será igual a  $NI$ . Utilizando unidades mks la integral quedará como

$$\oint \bar{\mathbf{H}} \cdot d\mathbf{l} = NI \quad (4.4.1)$$

El vector de inducción magnética  $\bar{\mathbf{B}}$  se puede relacionar con el vector de intensidad magnética  $\bar{\mathbf{H}}$  por una relación lineal cuando el electroimán opera en un ciclo de histéresis pequeño por medio de la permeabilidad relativa del fierro  $\mu_{Fe}$

$$\bar{\mathbf{B}} = \mu_{Fe} \bar{\mathbf{H}} \quad (4.4.2)$$

La ecuación de Maxwell  $\nabla \cdot \bar{\mathbf{B}} = 0$  nos indica que las líneas de inducción magnética son curvas cerradas que no empiezan o terminan en algún lugar determinado.

Las unidades  $B$  en el sistema mks son Weber/m<sup>2</sup> (teslas) y en el sistema cgs son los gauss así que:

$$1 \frac{\text{Weber}}{\text{metro}^2} = 1 \text{ tesla} = 10^4 \text{ Gauss}$$

En el electroimán construido para el espectrómetro, el entrehierro es pequeño (2 cm.) comparado con la longitud total del circuito magnético (2 metros) por lo que podemos suponer a primera aproximación que las líneas de inducción magnética, al salir del hierro en el entrehierro no sufren alteración por efecto de borde y continuarán como si continuara en el hierro; de tal manera que  $\vec{B}$  será igual para el hierro y el aire en el entrehierro (Fig. 2.13)

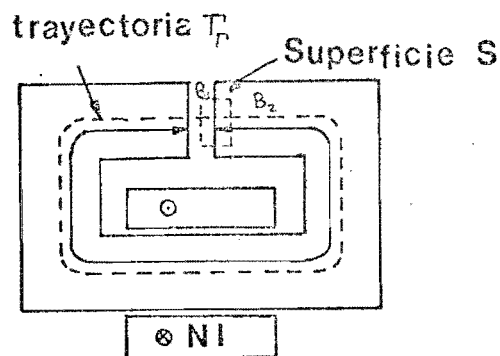


fig. 2.13 Sistema Magnético

Si formamos una superficie cerrada "S" que abarque el hierro y el aire en el entrehierro como se ven en la fig. 2.13, la ecuación  $\nabla \cdot \vec{B} = 0$  sigue valiendo y nos indica que el flujo total de  $\vec{B}$  hacia afuera de esta superficie "S" es 0. Si llamamos  $B_1$  y  $B_2$  a las inducciones magnéticas del aire y  $B_2$  en el hierro respectivamente y considerando la sección transversal tenemos

$$B_1 A - B_2 A = 0 \quad (4.4.3)$$

esto implica que  $B_1 = B_2 = B$ .

Sin embargo  $\bar{H}$ , es diferente para el aire y para el hierro y es la que nos permite calcular la intensidad magnética en términos de la corriente y número de vueltas.

Si integramos la ecuación (4.4.1) llamando  $l_F$  a la trayectoria en el fierro y  $l_A$  a la trayectoria en el aire tendremos

$$H_F l_F + H_A l_A = NI \quad (4.4.4)$$

En el entrehierro  $H_A = \frac{B_A}{\mu_0}$  y por el fierro  $H_{F_2} = \frac{B_{F_2}}{\mu_{F_2}}$  y además por la ecuación (4.4.3)  $B_{F_2} = B_A$  entonces (4.4.4) será

$$\frac{B \cdot l_A}{\mu_0} + \frac{B \cdot l_{F_2}}{\mu_{F_2}} = NI \quad (4.4.5)$$

Para materiales ferromagnéticos la  $\mu_{F_2} \approx 6000$  suponiendo que el ciclo de histéresis es pequeño.

El valor para la  $\mu_0$  (permeabilidad del aire) es  $1.257 \times 10^{-7}$  en el sistema mks y por lo tanto la ecuación (4.4.5) será

$$B \left( \frac{l_A}{\mu_0} + \frac{l_{F_2}}{\mu_{F_2}} \right) = NI$$

Sustituyendo los valores para  $I = 5$  Amp.  $l_A = 2$  cm  
 $l_{F_2} = 2$  m y suponiendo que queremos un campo de  $B = .3$  Teslas el número de vueltas será:

$$N = \frac{B}{I} \left[ \frac{2}{6000 \times 1.26 \times 10^{-6}} + \frac{.02}{1.26 \times 10^{-6}} \right] = 970 \text{ espiras}$$

Si la espira promedio es .25 metros de diámetro tenemos que el alambre tendrá una longitud de 761 metros, y si queremos que opere con un voltaje de 20 volts la potencia requerida será de 100 watts con un alambre del N° 12 con una resistencia total de  $4 \Omega$ .

## 2.5 El Sistema de Detección

Este constituye la parte más importante del espectrómetro de masas, porque es donde la señal de salida debe corresponder a la medida cualitativa y cuantitativa y a la presencia de un número de átomos con una relación  $q/m$  que están presentes en el haz de iones; la señal deberá ser proporcional a la abundancia isotópica que se desea determinar. Esta señal es percibida por el observador mediante señales eléctricas directas, empleando electrómetros.

Un sistema de detección es aquel que utiliza a un colector de iones y que se define como el artefacto físico que se emplea para interactuar con el haz y con un sistema electrónico para poder neutralizar y medir el haz de iones incidente.

La detección eléctrica, como la empleada en este espectrómetro, fue desarrollada por Dempster en la década de 1920 y requiere de la consideración de los fenómenos físicos que se llevan a cabo cuando partículas cargadas chocan con superficies metálicas al vacío. Esta interacción es bastante compleja y puede provocar la salida de partículas provenientes de la su-

perficie metálica; estas partículas pueden ser: electrones, iones positivos, iones negativos y partículas neutras. Se discutirá brevemente la emisión de electrones secundarios, de iones y de partículas neutras desde un punto de vista instrumental, para hacer notar como se minimizan o eliminan durante las medidas del haz de iones.

### 2.5.1 Emisión Secundaria.

La salida de electrones secundarios de las superficies metálicas es de particular importancia en los espectrómetros de masas. El número de electrones secundarios emitidos por partícula incidente se llama coeficiente de emisión y se designa por  $\gamma$ . (M. Kaminsky, trata muy extensamente la emisión secundaria en su libro dedicado específicamente a este fenómeno).

Los valores de  $\gamma$  para emisión secundaria dependen de los siguientes parámetros:

- a) Tipo de partícula incidente (atómica, molecular, elemental)
- b) Tipo de carga de la partícula incidente (positiva, neutra, negativa)
- c) Energía cinética de la partícula incidente
- d) Tipo de material de la superficie sobre la cual incide la partícula
- e) Angulo de incidencia entre la superficie y la partícula.



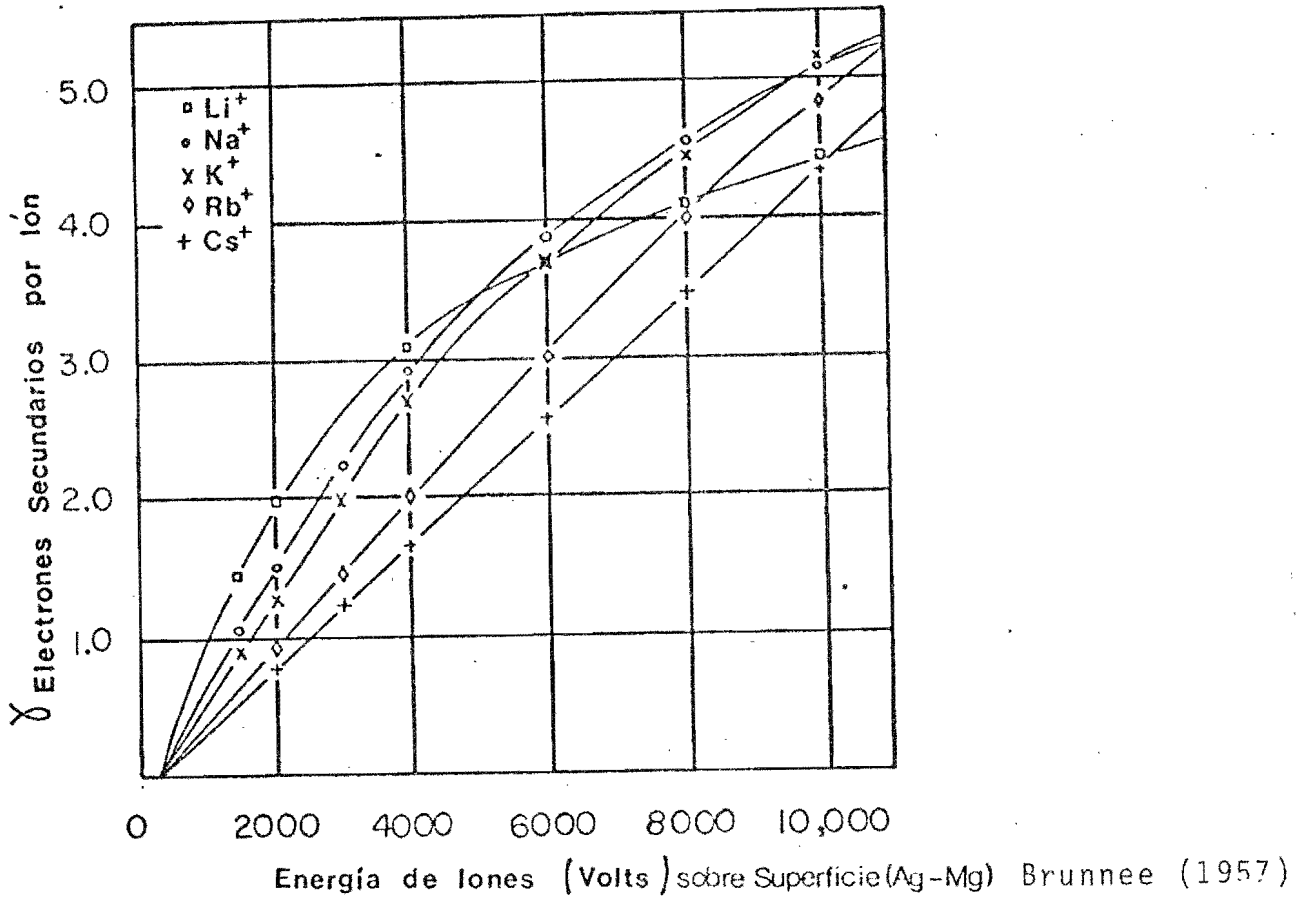


Fig 2.14 Dependencia de la emisión secundaria con respecto a la energía del ion incidente para diferentes elementos

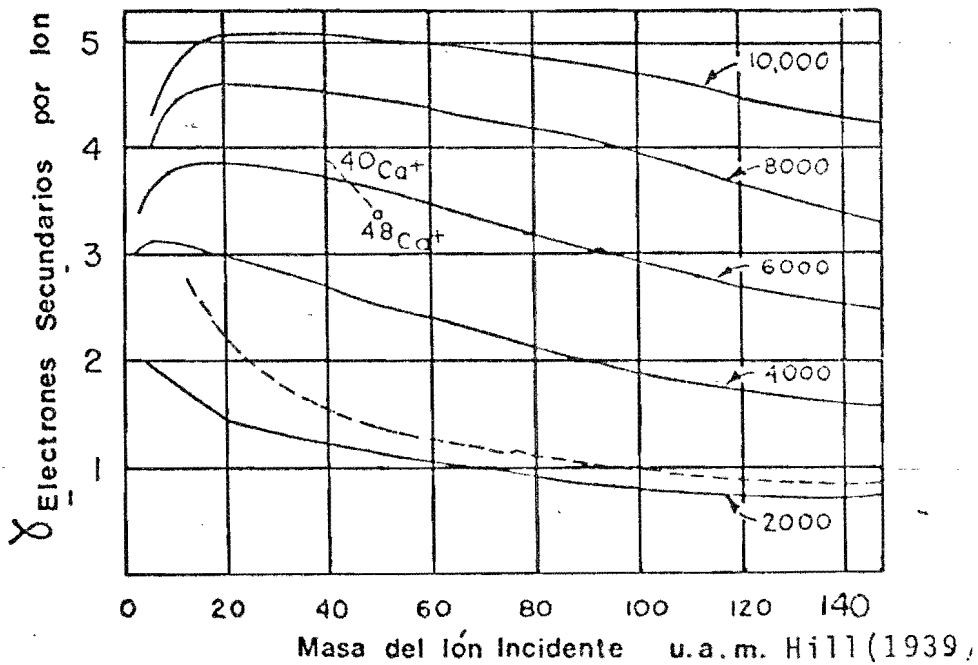


Fig 2.15 Dependencia de la emisión secundaria con respecto a la masa del ion incidente para diferentes energías del ion

Como ejemplo, la gráfica 2.14 muestra los valores de  $\gamma$  para electrones secundarios emitidos por una superficie de Ag-Mg cuando inciden sobre ella iones de metales alcalinos a diferentes energías cinéticas.

En la figura 2.15 se presenta más claramente la dependencia entre la variación de  $\gamma$  con respecto a la masa del ion incidente.

En la figura 2.16 graficamos la variación de  $\gamma$  con el ángulo de incidencia del haz de iones primario: observamos que si un haz de iones choca en dirección diferentes a la normal de la superficie, se produce una mayor cantidad de electrones secundarios.

La energía de los electrones secundarios producidos por el bombardeo de electrones se distribuye en un intervalo de 0 - 30 volts. Una típica distribución de energía está graficada en la figura 2.17. Podemos observar que la mayor parte de los electrones secundarios tienen una energía menor de 30 volts.

### 2.5.2 Emisión secundaria de iones.

Cuando un haz de iones de energía moderada choça con una superficie, ésta puede liberar partículas neutras, iones positivos o iones negativos. Este fenómeno además de la emisión secundaria descrita antes, se observa también en las superficies metálicas.

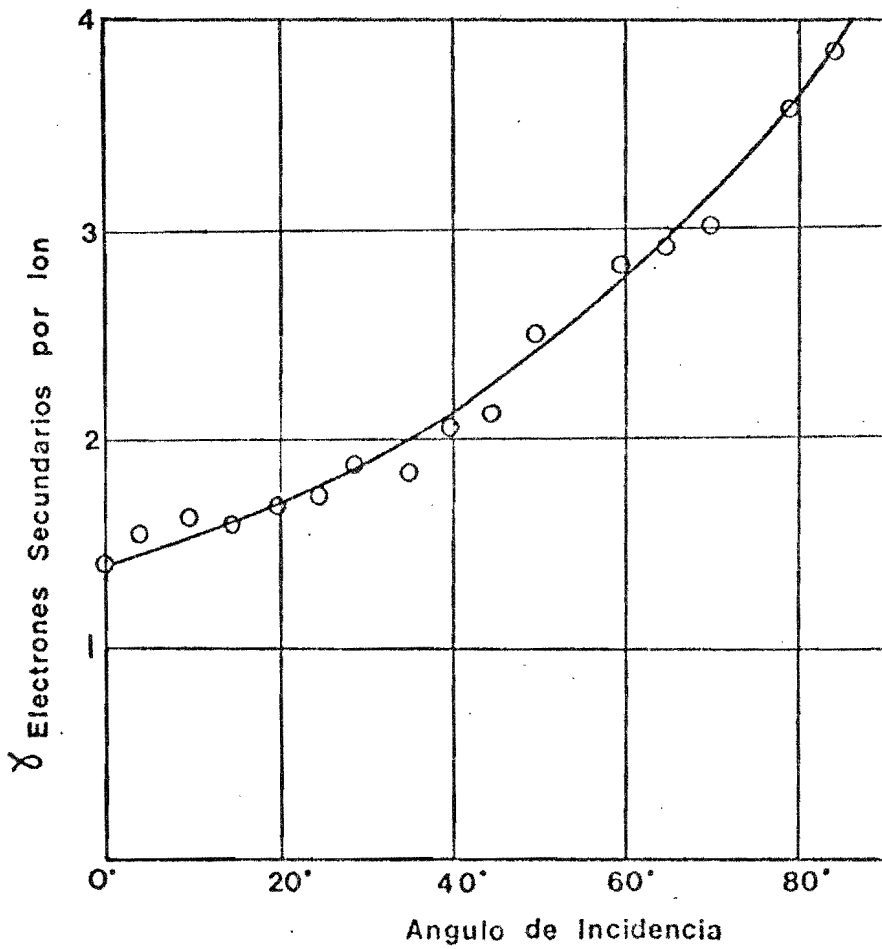


Fig 2.16 Gráfica de una emisión secundaria con respecto al ángulo de incidencia. Leroy-Perlec (1960)

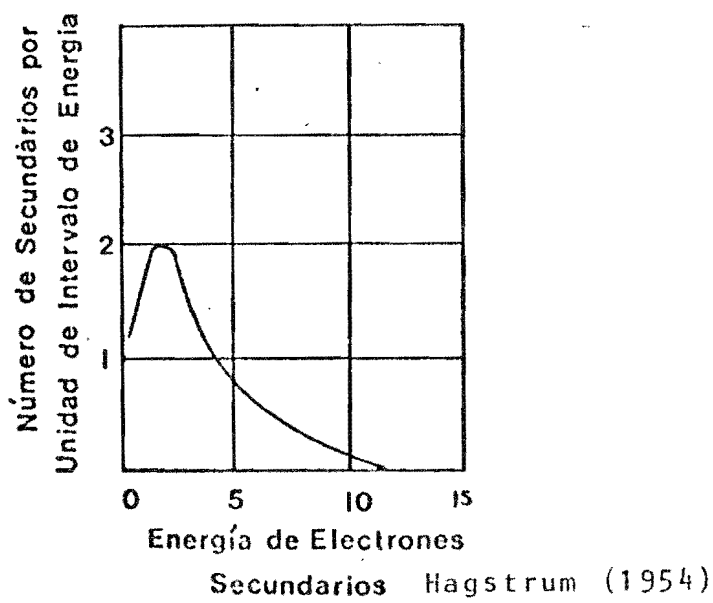


Fig 2.17 Distribución de energía de electrones secundarios Hagstrum (1954)

El número de partículas neutras emitidas depende del tipo de ion así como de la energía que posee la partícula incidente, del tipo de superficie, de la orientación de la malla cristalina de la superficie y del ángulo de incidencia. El promedio mínimo de neutros emitidos por bombardeo de iones, es del orden de uno o dos por ion con energías de 200 ó 300 volts o de 5 a 10 neutros para iones con energías de 1 Kev. Sin embargo, aún siendo alto el número de neutros emitidos, este efecto no es importante de considerar en el diseño de colectores de iones.

Algunos iones positivos también pueden ser reflejados por la superficie, pero este efecto también es casi despreciable. (Kaminsky, 1965, b)

### 2.5.3. Diseño del colector.

Con la información anterior sobre la interacción entre partículas cargadas y superficies metálicas en el vacío, podemos ahora describir el diseño y operación del sistema de colección, que es considerado el corazón del espectrómetro.

Cuando un haz de iones con una intensidad de corriente ( $I^+$ ) incide sobre una superficie metálica aislada y conectada a un aparato de medida, éste registrará el flujo de electrones. Para un proceso simple de neutralización, el flujo de electrones ( $\dot{\lambda}_e$ ) a través de la conexión del instrumento será exactamente igual a la magnitud de los iones que han sido neutralizados  $I^+$ . Sin embargo, como hemos discutido el proceso

es más complejo que una neutralización debido al número apreciable de electrones secundarios producidos. Estos electrones, que son emitidos por la superficie, aparecen en el aparato de medida como una corriente positiva. La corriente aparente será entonces:

$$I_e = I^+ (1 + \gamma)$$

Como hemos visto,  $\gamma$  puede tomar el valor de 2 o más, por lo que podremos ver que la corriente medida puede ser del orden de 2 o más veces la corriente de iones verdadera.

Por las razones anteriores y para poder minimizar efectos adversos, el sistema de colección de un espectrómetro de masas consta de las siguientes partes: rendija de definición, supresor de electrones secundarios, anillo de guardia y caja de Faraday. A continuación se hablará de estas partes. (Fig. 2.18).

#### Rendija de definición.

En nuestro espectrómetro las rendijas de definición están localizadas en el punto focal del instrumento. Esta rendija define una porción del haz de iones que podrá chocar con el colector (caja de Faraday). La rendija se calcula para que la mayoría de un componente ( $q/m$ ) del haz pase a través de ella, eliminando a otros componentes del haz.

La rendija de definición está normalmente conectada a tierra y la caja de Faraday opera a un potencial cercano a

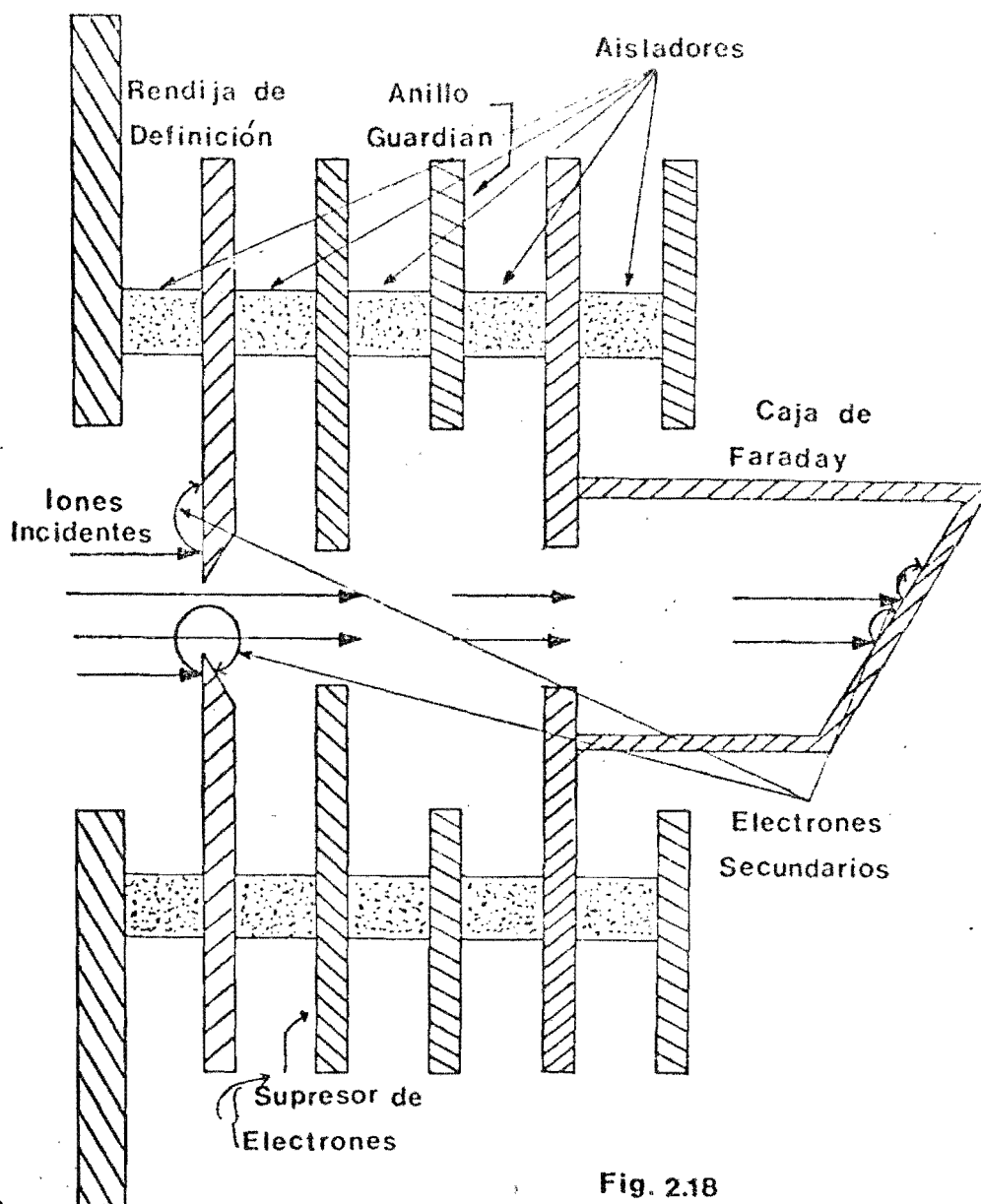


Fig. 2.18  
Colector Sencillo

tierra. Pero algunos iones al chocar con la rendija de definición producirán electrones secundarios y algunos de ellos pueden alcanzar al colector, lo cual puede aparecer como una corriente negativa aparente. La magnitud de esta corriente puede variar dependiendo del lugar donde inciden los iones, siendo máxima cuando el haz golpea al borde de la rendija y mínima cuando el haz pasa por el centro de la rendija.

El efecto de electrones secundarios es indeseable por las razones mencionadas y también porque produce baches negativos que pueden afectar la medida de iones poco abundante adyacentes a haces de iones intensos.

La producción de electrones secundarios provenientes de la caja de Faraday se puede minimizar construyendo esta caja lo más profunda que sea posible (2 ó 3 cm.), con una rendija de entrada, con fondo no normal al haz de iones incidente, que sea hermética y tenga la superficie que recibe al haz lo más limpia posible.

#### Supresor de electrones

Para reducir la producción de electrones secundarios de la rendija de definición y de la caja de Faraday, se agrega un electrodo más, que se coloca entre las partes mencionadas y al cual se le aplica un voltaje negativo con respecto a tierra. El campo eléctrico establecido de esta manera forzaría a los electrones a no salir de las superficies en donde se forman. Como mencionamos antes, las energías de los electrones secun-

darios son menores de 30 volts, por lo que colocando voltajes del orden de 90 volts en la placa de supresión proporcionará al centro del electrodo de supresión al menos 45 volts y los electrones secundarios se eliminarán.

### Anillo de Guardia

El sistema de colección, como hasta ahora lo hemos descrito, está formado por las placas mencionadas y sostenido por medio de aisladores esféricos de cuarzo, como podemos observar en la Fig. 2.18.

El mínimo de intensidad de iones que puede ser registrado por este sistema es del orden de  $1 \times 10^{-16}$  Amps; este límite está determinado por el nivel de ruido del electrómetro y se puede alcanzar este nivel de detección si se ha diseñado el sistema correctamente. Para estas bajas corrientes existe la posibilidad de tener una corriente de fuga óhmica entre el supresor de electrones y la caja de Faraday. Estas corrientes de fuga son un componente estático que causa un cambio lento en la medida del electrómetro o bien un ruido que causa cambios rápidos.

Sí ahora consideramos que para aislar los electrodos son necesarios tres o cuatro aisladores colocados en paralelo a través de la diferencia de potencial, la restricción de aislamiento debe ser más fuerte, por lo que la selección del material de aislamiento y el evitar trazas de materiales contaminantes sobre ellos como humedad, grasa o acumulación



de haces de iones son factores de gran importancia para reducir el efecto de la fuga óhmica a través de los aisladores. Para controlar aún mejor esta fuga óhmica se coloca un anillo de guardia que se conecta al potencial de tierra colocado entre el anillo de supresión de electrones, que está a un potencial de 90 volts y la caja de Faraday. (Fig. 2.18)

### Supresión magnética de electrones secundarios.

La acción de un campo magnético débil sobre los electrones secundarios liberados de las superficies metálicas causa que éstos viajen en trayectorias circulares de radio muy pequeño. De la ecuación de Lorentz, utilizando la masa del electrón y constantes apropiadas, podemos calcular el radio de curvatura de estas trayectorias como:

$$r_e^2 = 44.7 \frac{V}{B^2} \text{ en milímetros.}$$

Suponiendo que un electrón sea emitido con 50 eV de energía entrando a un campo de 50 gauss viajará en trayectorias circulares de radio de .79 mm y consecuentemente los electrones con menor energía viajarán en trayectorias con radios menores al calculado, y por lo tanto los electrones liberados regresarán a la placa metálica de donde salieron. El único caso donde esta fuerza es inoperante es cuando los electrones son lanzados paralelos al campo magnético.

Por lo anterior es conveniente colocar un campo magnético sobre el colector y así tener una fuerza efectiva de supresión.

La supresión magnética se logra colocando en la región del colector pequeños imanes permanentes hasta obtener señales de los haces de iones libres de electrones secundarios. Experimentalmente, la supresión se comprueba barriendo el haz de iones sobre la rendija del colector y observando cuidadosamente el tipo de señal obtenida en los amplificadores. Los puntos donde la liberación de electrones es más intensa es cuando el haz choca con el borde de la rendija de definición, produciendo baches negativos antes de los picos. El lugar e intensidad de los imanes se determinan por una serie de ajustes cuidadosos hasta obtener las señales de los haces de iones libres de señales negativas.

Para poder medir las pequeñas variaciones de las relaciones de abundancia isotópica con precisión, es necesario coleccionar simultáneamente los haces de iones que contienen a los isótopos de interés. En el caso de este espectrómetro, desarrollado principalmente para la medición de relaciones isotópicas de carbono y oxígeno, utilizamos como material de trabajo al bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) que contiene a los isótopos de oxígeno y carbono, dando como resultado las principales moléculas siguientes: masa  $\langle 44 \rangle$   $^{12}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{16}\text{O}$ , masa  $\langle 45 \rangle$   $^{13}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{16}\text{O}$  y masa  $\langle 46 \rangle$   $^{12}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{18}\text{O}$ .

#### 2.5.4. Diseño del triple colector simultáneo.

A. O. Nier (1947) y C.R. McKinney (1950) desarrollaron los primeros espectrómetros con doble colector simultáneo para la medición de las relaciones isotópicas del bióxido de carbono. El presente espectrómetro representa una mejora a los espectrómetros mencionados por introducir un colector más y poder, en un sólo análisis, determinar simultáneamente la composición isotópica del carbono y del oxígeno, midiendo las abundancias de las masas moleculares mencionadas.

El sistema de colección de este espectrómetro consta de tres colectores independientes, construidos con todos los elementos arriba mencionados que forman a un colector y colocados en el plano focal de cada una de las masas del dióxido de carbono. Esta posición se calculó en el capítulo sobre óptica de iones, por lo que en esta sección sólo se presenta la disposición mecánica de cada colector completo. (Fig. 2.19)

A cada caja de Faraday que recibe una señal de los haces de iones, se conectan los instrumentos de medición por medio de atravesadores de porcelana, los que están sellados para trabajar al alto vacío y colocados en la tapa que sostiene a todo el sistema de colección. Los instrumentos de medición son colocados lo más cercano que sea posible a cada atravesador, para evitar señales ruidosas en la medición y para evitar que aumente la capacidad del circuito, mejorando así el tiempo de respuesta del instrumento.

Los tres preamplificadores están montados sobre un bloque especial que, además de sujetarlos físicamente, permite que estén en un ambiente libre de humedad y polvo, y sus conexiones son muy cortas.

La máxima corriente de iones masa  $\langle 44 \rangle$  desarrolla un componente en el espectrómetro del orden de  $1 \times 10^{-9}$  Amps. y el nivel de ruido para el sistema de colectores es bastante bajo  $\approx 10^{-15}$  Amps. En consecuencia la limitación de detección de haces poco intensos, está dada prácticamente por el nivel de ruido del aparato que se utiliza para la detección.

El espectrómetro utiliza tres electrómetros Marca Cary Modelo 31 cuyo nivel de ruido es  $1 \times 10^{-15}$  Amps. e impedancia de entrada  $1 \times 10^{11}$  Farads conectados a la caja de Faraday en serie con ella. Con esto evitamos alterar la impedancia en el circuito de medición y consecuentemente no perturbaremos los niveles de voltaje producidos por el haz en la caja de Faraday. Debido a que los electrómetros trabajan con retroalimentación negativa, el voltaje entre el electrodo de entrada al amplificador y tierra es casi nulo, es decir, es una "tierra virtual". Mientras tanto, el otro extremo de la resistencia de retroalimentación puede alcanzar 30 volts como se demuestra en el Apéndice II.

Este tipo de amplificador Cary es deseable por las siguientes razones:

- La óptica de iones en la región del colector no se altera por haces de iones con diferente intensidad. Esto es especialmente útil cuando tenemos colección simultánea.

- El anillo de guardia colocado en el colector no funcionaría adecuadamente si el potencial de la caja de Faraday variara considerablemente y debido a que se inducirían corrientes indeseables entre los elementos del sistema colector.

- El tiempo de respuesta del electrómetro es de  $1/2$  seg. a  $1/10$  seg. Para este intervalo de corriente de haz, debido a que las resistencias de retroalimentación son de  $10^{10}$  ohms por lo que las capacitancias externas del circuito de medida están en paralelo y se deben de reducir, aumentando así la velocidad de respuesta.

La conexión eléctrica entre la caja de Faraday y el preamplificador se blindó a tierra para evitar perturbaciones de señales externas, como son las señales electrostáticas del aire causadas por movimientos de objetos o personas cerca del electrodo del electrómetro.

Es importante hacer notar que si el voltaje aplicado a la rejilla supresora del colector varía, es posible que se induzca una corriente en la caja de Faraday por acoplamiento capacitivo, por lo que debe mantenerse el voltaje bastante estable mediante una batería blindada que se prueba periódicamente.

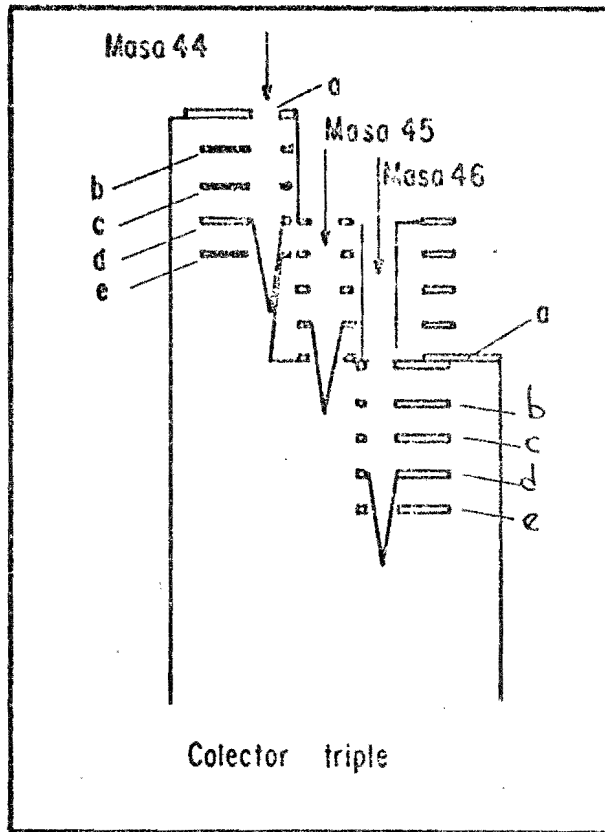


Fig 2.19 Triple colector simultáneo para los haces masa 44, 45, 46.

- a) Rendija de definición
- b) Supresor de electrones
- c) Anillo guardián
- d) Caja de Faraday

## 2.6. Sistema de Medida

El sistema de medida necesario para la determinación simultánea de las relaciones isotópicas  $45/44$  y  $46/44$  se desarrolla a partir del sistema de doble colector con circuito de balance y lectura de nulos diseñado por Nier, Ney e Ingran (1947). La introducción de amplificadores tipo Cary en el sistema de medida fue sugerida por Graig (1957).

En el circuito del triple colector (Fig. 2.20) se colocan tres electrómetros Cary, uno de los cuales recibirá el haz más abundante (masa 44) produciendo en su circuito de

retroalimentación un voltaje de aproximadamente 20 V y polaridad inversa a la entrada (Apéndice II). Este voltaje alimenta cuatro divisores de voltaje de alta resolución (100 p.p.m.) Marca General Radio 1455 BH conectados en paralelo.

Los otros dos electrómetros se conectan para que reciban las señales de los haces <45> y <46> respectivamente, a través de las cajas de Faraday correspondientes, y a través de las resistencias de retroalimentación  $p_2$  y  $p_2'$  la parte proporcional del voltaje de la masa <44> necesario para llevar a nulo al amplificador del haz <45> ó <46> respectivamente, como se muestra en el apéndice II.

Las conexiones entre estos los dos últimos amplificadores Cary mencionados antes, y dos divisores de voltaje de alta precisión, se realizan a través de un switch de un polo y dos posiciones, que se cambian manualmente o por orden del sistema de control, del de patrón a la muestra, dependiendo del tipo de gas que se este analizádo en el espectrómetro (Fig. 2.20). El cambio de gases se puede hacer manualmente u operado por medio de un circuito automático de cambio sincronizado con el sistema automático de control y adquisición de datos.

Por último, existe un acoplamiento de la frecuencia de oscilación del condensador vibrante de cada amplificador a la correspondiente frecuencia del oscilador del Cary de la masa <44,> para evitar corrientes indeseables en el circuito de los electrómetros.

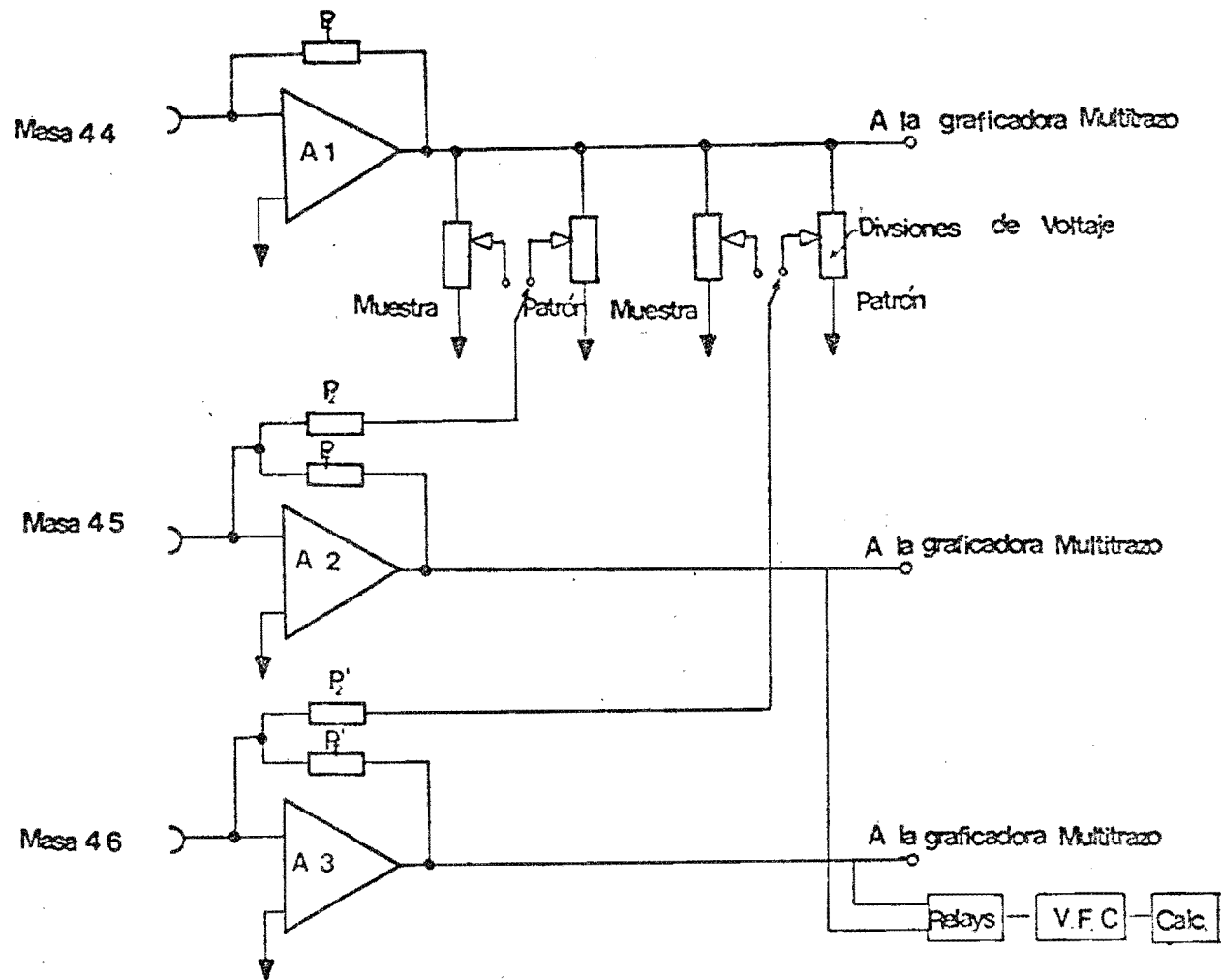


Fig 2.20 Circuito para medir simultáneamente a tres corrientes de iones por el método de nulos



## 2.7 El sistema automático de control y adquisición de datos:

Este sistema es el encargado de operar automáticamente el espectrómetro y calcular los valores  $\delta$  (que está definida en la pag. 71) de una muestra contra el patrón de trabajo, de acuerdo a las ecuaciones del apéndice II (Ec. 2.16, Ec. 2.18) y de la ecuación para la sensibilidad (Ec. 2.15).

Básicamente, el sistema consta de una pequeña calculadora HP9100B con capacidad para 392 pasos programados; un acoplador controlador HP2570A, con tres tarjetas de acoplamiento a saber: tarjeta de entrada para datos BCD, tarjeta para selección de switches de 8 polos dos tiros y tarjeta de interfase a la calculadora; un convertidor de V-F de alta resolución HP2212A; y un contador electrónico 5261A de 12.5MHZ. La forma de conectar estos elementos se presenta esquemáticamente en la Fig. 2.21

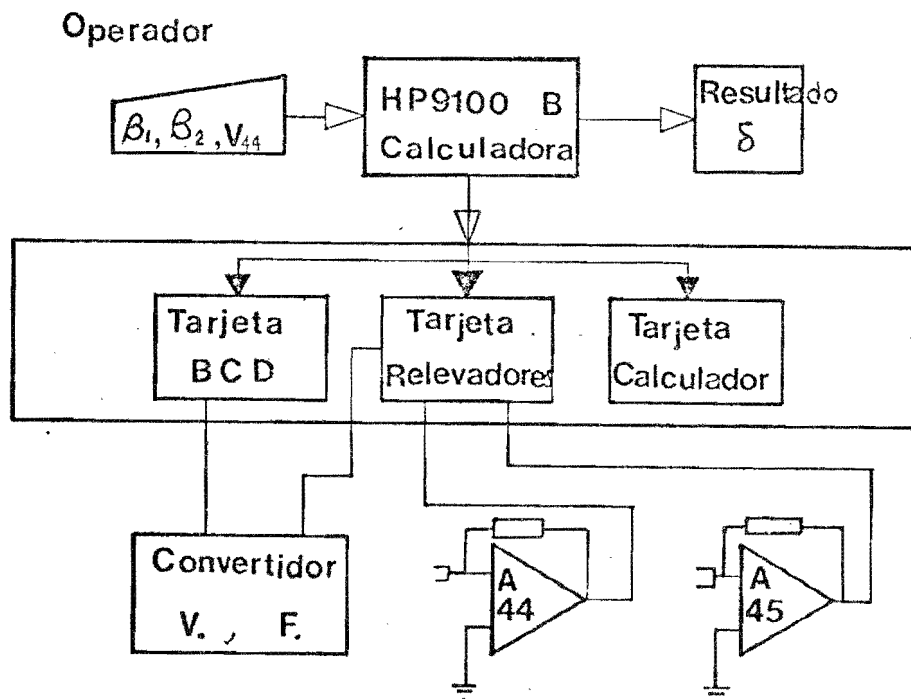


Fig 2.21 Sistema automático para la adquisición de datos

El proceso de medida se determina en el programa de la calculadora que selecciona, primeramente, si se desea calcular  $\delta_{\text{raw}}^{45}$  o  $\delta_{\text{raw}}^{46}$  (o sea la ' $\delta$ ' sin correcciones por defectos); a continuación, el operador del espectrómetro introduce en los registros "x" la  $\beta$  del patrón, en el registro "y" la  $\beta$  de la muestra y en el registro "z" el voltaje del electrómetro que registra la masa  $\langle 44 \rangle$ , calculando con estos parámetros el primer término del lado derecho de la ecuación (2.16) y la sensibilidad, como se definió en la ec. (2.15). Se guarda el resultado en las memorias y se le ordena a la calculadora tomar el control del proceso de medida, que se inicia introduciendo al espectrómetro el patrón de trabajo y manteniéndolo en el espectrómetro 60 segundos. De ellos se toma la lectura integrada durante 50 segundos del electrómetro relacionado ( $E_{\text{VRP}}(1)$ ), almacenándola en memoria. A continuación, el control se cambia al gas muestra y cuenta 50 segundos para determinar  $E_{\text{VRM}}(1)$ . La calculadora obtendrá la diferencia algebraica de  $E_{\text{VRM}} - E_{\text{VRP}} = d$ . El proceso se repite 8 veces y se determina el promedio de las diferencias (Fig. 2.22). Con este promedio y su desviación estándar y con la sensibilidad, se calcula  $\delta_{\text{raw}}^{45}$  o  $\delta_{\text{raw}}^{46}$ , así como su varianza en la determinación.

## CAPITULO 3

## MEDIDA DE LAS RELACIONES ISOTOPICAS

La instrumentación para la medición de pequeñas variaciones en las relaciones isotópicas fue desarrollada por Nier (1947) y por McKinney (1950), y las mayores contribuciones en la técnica de medición fueron realizadas por Craig (1957) y Dansgaard (1961).

Generalmente, los análisis isotópicos por espectrometría de masas se llevan a cabo comparando las intensidades de los haces de iones. Por ejemplo, en el caso del oxígeno, en cada muestra la composición isotópica está dada por una proporción (en partes por mil) del exceso algebraico de los isótopos pesados con respecto a un patrón llamado SMOW. Esta relación se conoce como delta ( $\delta$  en ‰)

$$\delta^{18}\text{O} = \left| \frac{\left( \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{Muestra}}}{\left( \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{SMOW (Patrón)}}} - 1 \right| \times 1000$$

Por varias razones instrumentales, como el fraccionamiento isotópico en el analizador y el desconocimiento de los valores exactos de las resistencias de entrada a los amplificadores, no es posible determinar con precisión suficiente las relaciones de abundancia absolutas. En su lugar se presentan como desviaciones relativas entre la muestra  $\langle m \rangle$  y el patrón SMOW  $\langle p \rangle$ .

Por razones físicas es conveniente medir los procesos de fraccionamiento que ocurren entre los diversos estados de agregación. Para el caso del oxígeno, el agua de los océanos es el principio y el final del ciclo hidrológico, por lo que se ha acordado internacionalmente expresar la composición isotópica de las aguas respecto a la composición isotópica promedio del agua de los océanos, que se denota en inglés por el acrónimo SMOW (Standard Mean Oceanic Water).

Las ventajas de lo anterior son:

- el agua oceánica representa el 98% del agua contenida en la hidrósfera, por lo que la composición isotópica de la hidrósfera no estará muy lejos de la definida por SMOW,

- es la notación natural para expresar la composición natural de una muestra de agua con relación a su situación en el ciclo hidrológico,

- es una notación diferencial y la precisión es entonces mucho mayor que si se determinaran las relaciones isotópicas en forma absoluta.

En el apéndice II se muestra cómo se miden las relaciones isotópicas entre las corrientes de iones en un espectrómetro con triple colector relativas a un patrón de trabajo que en general no es SMOW, por lo que algunos autores llaman a estas "δ" como  $\delta_{\text{raw}}^{46}$  esto es definidos como :

$$\left[ \frac{({}^{46}\text{I} / {}^{44}\text{I})_{\text{M}}}{({}^{46}\text{I} / {}^{44}\text{I})_{\text{P}}} - 1 \right] \text{ a estas } \delta_{\text{raw}}^{46} \text{ hay que corregirlas para}$$

obtener los resultados que se puedan comparar con otros obtenidos en diferentes laboratorios.

### 3.1 Correcciones Instrumentales.

Para la expresión adecuada de los resultados se requiere que los valores de  $\delta_{\text{raw}}^{46}$  encontrados sean precisos hasta  $\pm .01\%$ , por lo que se requiere aplicar algunas correcciones por factores instrumentales y por factores de medición. A continuación consideraré las fuentes de error y las correcciones necesarias.

#### 3.1.1 Falta de resolución

Debido a que el haz masa  $\langle 44 \rangle$  es aproximadamente cien veces más intenso que los haces masa  $\langle 45 \rangle$  o masa  $\langle 46 \rangle$ , es posible que una pequeña parte del haz más intenso se disperse por efectos de repulsión entre los iones y por choques con moléculas de gas, de tal manera que esta especie mayoritaria contribuya ligeramente en las especies minoritarias (Fig. 3.1), causando que el valor de  $\delta$  medido sea más pequeño. Si  $t$  es la contribución del isótopo más abundante a la corriente medida del isótopo menos abundante podemos escribir

$$R'_{\text{muestra}} = \frac{I_{2m} + t}{I_{1m}} \quad R'_{\text{patrón}} = \frac{I_{2p} + t}{I_{1p}}$$

y definimos la  $\chi_t$  como la contribución calculada sobre el patrón como

$$\chi_t = \frac{t}{I_{2p} + t} .$$

Por condición de operación  $I_{1m} = I_{1p}$ , debido a que operamos a igual presión; entonces

$$R_m = R'_m - \chi_t R_p \quad R_{\text{patrón}} = R'_p - \chi_t R_p$$

De esto podemos calcular la  $\delta$  corregida por el efecto de cola como

$$\delta = \frac{\delta'}{1 - \chi_t} \quad (3.1)$$

Donde  $\delta'$  es el valor sin corrección obtenido directamente del espectrómetro.

### 3.1.2. Efecto de Memoria causado por dióxido de carbono.

Es debido principalmente a los gases residuales presentes en el tubo de vuelo del espectrómetro y que poseen las mismas masas que los isótopos que nos interesan.

Se tiene efecto de memoria cuando el dióxido de carbono se absorbe en las superficies de los tubos del sistema de introducción o de la cámara de ionización, y por efecto de contaminación del tubo de vuelo con pequeñas fugas o cuando se utiliza aire líquido o nitrógeno líquido en las trampas del sistema de vacío. El primer efecto de memoria mencionado se puede reducir bastante cuidando que las superficies metálicas estén perfectamente limpias, secas y desgasificando periódicamente al sistema de introducción y al tubo de vuelo del espectrómetro. El segundo se puede evitar teniendo un sistema de vacío capaz de alcanzar  $10^{-9}$  torr sin fugas y utilizando

bombas iónicas, para evitar que el bióxido de carbono se desprenda de las superficies de las trampas de aire líquido, ya que el  $\text{CO}_2$  posee una presión de vapor a  $-190^\circ\text{C}$  que no es despreciable.

En caso de que alguna de las causas de memoria no se puedan evitar, es necesario aplicar una corrección por este efecto, que se calcula de la siguiente manera. Si  $I_1$  e  $I_2$  son las corrientes debidas al patrón o a la muestra e  $i_1$  e  $i_2$  son el efecto de memoria, podemos definir

$$R'_m = \frac{I_{2m} + i_2}{I_{1m} + i_1} \quad R'_p = \frac{I_{2p} + i_2}{I_{1p} + i_1}$$

Definimos la fracción de memoria como  $\chi_m = i_2 / (I_1 + i_1)$

y la relación isotópica del efecto de memoria como  $R^x = i_2 / i_1$ .

Con lo anterior podemos calcular la  $\delta$  corregida como

$$\delta = \delta' \left[ \frac{1}{1 - \left( \frac{R^x}{R_p} \right) \chi_m} \right] \quad (3.2)$$

y, cuando el efecto de memoria no es muy grande se puede aproximar como

$$\delta = \delta' [1 + \chi_m] \quad (3.3)$$

$\delta'$  es la correspondiente a la  $\delta$  sin corrección por este efecto.

### 3.1.3 Efecto de Memoria debido a otros gases.

Existen varias posibilidades de contaminación en las masas  $\langle 44 \rangle$ ,  $\langle 45 \rangle$  y  $\langle 46 \rangle$  que causarían que el valor  $\delta$  no fuera el correcto. Podemos pensar en las siguientes:

a) Trazas de solventes orgánicos utilizados en la limpieza del material empleado (las válvulas de vacío y recipientes); en particular podemos mencionar que el tetracloruro de carbono, que contribuye a la masa  $\langle 47 \rangle$  como  $\text{C Cl}_4^+$ , el acetona  $\langle 43 \rangle$  como  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ , el alcohol, a la masa  $\langle 45 \rangle$  como  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^+$  o el éter que aumenta las masas de la  $\langle 40 \rangle$  a la  $\langle 44 \rangle$ .

b) Que las muestras a analizar contengan hidrocarburos que no se pueden eliminar al momento de prepararlas.

Cuando una impureza produce una fracción de molécula con masa idéntica a las que estamos midiendo, como dióxido de carbono  $\langle 44 \rangle$ ,  $\langle 45 \rangle$  y  $\langle 46 \rangle$ , es muy difícil calcular la magnitud de la corrección.

Mook (1968) calcula que cuando el dióxido de carbono contiene una impureza del orden del 1 p.p.m. en las masas  $\langle 45 \rangle$  ó  $\langle 46 \rangle$ , éstas pueden causar un error del .10% para  $\delta^{13}\text{C}$  o del .25% para  $\delta^{18}\text{O}$ , respectivamente.

Por lo anterior, es recomendable que después de haber usado algún solvente en alguna parte del instrumental, éste se desgasifique, para evitar errores indeterminados en la medición de  $\delta$ .



### 3.1.4. Fugas en las válvulas de cambio.

Las válvulas neumáticas que intercambian muestra y patrón pueden tener una pequeña fuga, lo que significa que cuando está cerrada en dirección de la fuente de iones una pequeña porción del otro gas puede cruzar la válvula en dirección de la fuente de iones, en lugar de fluir completamente hacia la bomba de desecho; por ejemplo, cuando el patrón es admitido al espectrómetro, el valor de la  $\beta_p$  del divisor de voltaje no será el correcto, porque el patrón está mezclado con una pequeña porción del gas muestra; de la misma manera, cuando se determina la  $\beta_m$  de la muestra, ésta se mezcla con una pequeña porción del gas patrón. El resultado final es que el valor de  $\delta'$  medido será menor que el valor  $\delta$  correcto. La corrección que se debe aplicar será:

$$\delta = \frac{\delta'}{(1-X-Y)} \quad (3.3a)$$

$\delta'$  es la  $\delta$  medida,  $\delta$  es valor correcto, "x" es la fracción de muestra que contribuye al patrón, Y es la fracción de patrón que contribuye a la muestra.

Para nuestro espectrómetro, se instalaron un juego de válvulas de fuelle accionadas por aire, que utilizan empaque de "Kel F" para el asiento de la válvula y que tienen un factor de mezclado ( $X + Y$ ) del orden del .01%. Por lo tanto, esta corrección es despreciable en condiciones normales de operación.

### 3.2. Cálculo de la $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ .

Hasta ahora sólo hemos determinado  $\delta^{45}$  y  $\delta^{46}$  corregidas por diferentes efectos instrumentales. En esta sección derivaremos los factores de corrección que se aplican a la  $\delta_m$  para convertirlas en las diferencias de razones moleculares que nos interesan, a partir de diferencias de razones específicas para un isótopo dado.

La razón por lo que  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  no se obtengan directamente de las determinaciones  $\delta^{45}$  y  $\delta^{46}$  es que los haces de iones con masa  $\langle 45 \rangle$  y  $\langle 46 \rangle$  consisten de varias especies moleculares, que se deben de tomar en cuenta para calcular  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$ . Las moléculas del  $\text{CO}_2$  con sus respectivas masas moleculares son:

Masa  $\langle 44 \rangle$   $^{12}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{16}\text{O}$

Masa  $\langle 45 \rangle$   $^{13}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C} \ ^{17}\text{O} \ ^{16}\text{O}$

Masa  $\langle 46 \rangle$   $^{12}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C} \ ^{17}\text{O} \ ^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C} \ ^{17}\text{O} \ ^{17}\text{O}$ ,

El símbolo R se utiliza para denominar las razones isotópicas y las razones moleculares determinadas en el espectrómetro. Con la R asociamos dos juegos de subíndices para denotar, primero, la razón particular y, segundo, al material a que se refiere la R. Las razones son pues,

$$R_{13} = \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \quad ; \quad R_{17} = \frac{^{16}\text{O} \ ^{17}\text{O}}{^{16}\text{O} \ ^{16}\text{O}} \quad ; \quad R_{18} = \frac{^{18}\text{O} \ ^{16}\text{O}}{^{16}\text{O} \ ^{16}\text{O}}$$

Tabla 3.1

Relación de abundancia Molecular o Isotópica.		abundancia Natural.
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en cualquier compuesto		$\approx .011$
$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ en cualquier compuesto		$\approx .00038$
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en cualquier compuesto		$\approx .0021$
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O} / ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	$\langle 45 \rangle / \langle 46 \rangle$	$\approx .011$
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O} / ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	$\langle 45 \rangle / \langle 44 \rangle$	$.00076$
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O} / ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	$\langle 46 \rangle / \langle 44 \rangle$	$.0042$
$^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O} / ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	$\langle 46 \rangle / \langle 44 \rangle$	$8.4 \times 10^{-6}$
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O} / ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	$\langle 46 \rangle / \langle 44 \rangle$	$1.4 \times 10^{-7}$

$$\delta = \frac{\left[ \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right]_{\text{M}} - \left[ \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right]_{\text{P}}}{\left[ \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right]_{\text{P}}}$$

$$R_{45} = \frac{\text{Número de iones masa } \langle 45 \rangle \text{ registrados}}{\text{Número de iones masa } \langle 44 \rangle \text{ registrados}}$$

$$R_{46} = \frac{\text{Número de iones masa } \langle 46 \rangle \text{ registrados}}{\text{Número de iones masa } \langle 44 \rangle \text{ registrados}}$$

y como subíndice del material usar a  $\langle p \rangle$  para denominar al patrón y  $\langle m \rangle$  para muestra que se está analizando.

### 3.2.1 Análisis Isotópico del Carbono-13.

Durante la determinación de las corrientes de masa  $\langle 44 \rangle$  y masa  $\langle 45 \rangle$  en el triple colector simultáneo, medimos las siguientes relaciones a partir de las abundancias moleculares (Tabla 3.1)

$$R_{45} = \frac{{}^{13}\text{C} {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O} + {}^{12}\text{C} {}^{17}\text{O} {}^{16}\text{O}}{{}^{12}\text{C} {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O}} \quad (3.4)$$

El componente  ${}^{12}\text{C} {}^{17}\text{O} {}^{16}\text{O}$  constituye cerca del 7% de la especie  ${}^{13}\text{C} {}^{17}\text{O} {}^{16}\text{O}$  y representa el 6.5% de la masa total del haz con masa  $\langle 45 \rangle$ ; las funciones  $\delta$  se definen como:

$$1 + \delta_m^{45} = \frac{[R_{45}]_m}{[R_{45}]_p} \quad \text{y} \quad 1 + \delta^{13}\text{C} = \frac{[R_{13}]_m}{[R_{13}]_p}$$

por lo que es necesario tomar en consideración la  $R_{17}$ , tanto en el patrón como en la muestra, para calcular la  $\delta^{13}\text{C}$  en función de  $\delta^{45}$ . Reescribiendo las  $\delta^{45}$  definidas arriba ten-

dremos

$$1 + \delta^{45} = \frac{[R_{13}]_m + [R_{17}]_m}{[R_{13}]_p + [R_{17}]_p} \quad (3.5)$$

Dividiendo entre  $[R_{13}]$  la ecuación anterior y definiendo

$\rho = [R_{17}]_p/[R_{13}]_p$  tenemos, tomando la definición de  $\delta^{13}C$ :

$$1 + \delta^{45} = \frac{\frac{[R_{13}]_m}{[R_{13}]_p} + \frac{[R_{17}]_m}{[R_{13}]_p}}{\frac{[R_{13}]_p}{[R_{13}]_p} + \frac{[R_{17}]_p}{[R_{13}]_p}} \quad (3.6)$$

Para evaluar esta ecuación, tenemos que conocer los valores de  $[R_{17}]_p$  y  $[R_{13}]_p$ , lo cual se hace a partir de resultados reportados por Nier (1950), con los cuales Craig (1954 y 1958) propone la relación empírica siguiente, para evaluar  $[R_{17}]$  indirectamente, a partir de la  $R_{18}$

$$\frac{[R_{17}]_{\text{aire}}}{[R_{17}]_{\text{patrón}}} \approx \left[ \frac{[R_{18}]_{\text{aire}}}{[R_{18}]_{\text{patrón}}} \right]^{1/2} \quad (3.6a)$$

Lo anterior se basa en lo siguiente: para sistemas en equilibrio termodinámico se puede considerar que la frecuencia vibracional decrece por la adición de uno o dos neutrones al núcleo, lo que indica que el factor de fraccionamiento para la distribución de  $^{18}O$  entre dos compuestos debe ser el cuadrado del factor de fraccionamiento del  $^{17}O$ . De esta relación, el término desconocido  $[R_{17}]_m$  se puede obtener a

partir de las medidas del enriquecimiento de  $^{18}\text{O}$  del gas muestra con respecto al patrón,

$$\frac{[R_{17}]_M}{[R_{17}]_P} = \left[ \frac{[R_{18}]_M}{[R_{18}]_P} \right]^{\frac{1}{2}} = (1 - \delta^{18}\text{O})^{\frac{1}{2}} \approx 1 + \frac{\delta^{18}\text{O}}{2} \quad (3.7),$$

donde  $\delta^{18}\text{O}$  es el valor correcto del enriquecimiento del oxígeno 18. Sustituyendo la Ec. (3.7) en la Ec. (3.6) tendremos

$$1 + \delta^{45} = \frac{1 + \delta^{13}\text{C} + (1 + \frac{1}{2}\delta^{18}\text{O})\rho}{1 + \rho}$$

y reareglando términos y despejando  $\delta^{13}\text{C}$  en función de  $\delta^{45}$ ,  $\rho$  y  $\delta^{18}\text{O}$  tendremos siempre, que a primera aproximación podemos substituir  $\delta^{18}\text{O}$  por el valor  $\delta^{46}$  sin que cause un error mayor al .01%, que para el caso de  $\delta^{13}\text{C}$  será

$$\delta^{13}\text{C} = (1 + \rho)\delta^{45} - \frac{\rho}{2}\delta^{46} \quad (3.8)$$

Tomando los valores para  $R_{13}$ ,  $R_{17}$  y  $R_{18}$  calculados por Craig (1957) para PDB como patrón, tenemos

$$[R_{13}]_{\text{PDB}} = .0112272 ; [R_{17}]_{\text{PDB}} = .0007599 ; [R_{18}]_{\text{PDB}} = .004158$$

y la Ec. (3.8) da el siguiente valor numérico cuando tomamos como patrón de referencia el PDB:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = 1.0676 \delta^{45} - 3.381 \times 10^{-2} \delta^{46} \quad (3.9)$$

## 3.2.2 Análisis Isotópico del Oxígeno 18.

Para el análisis de oxígeno en el espectrómetro, medimos, por tener un triple colector

$$R_{46} = \frac{\text{Número de iones masa } \langle 46 \rangle \text{ registrados}}{\text{Número de iones masa } \langle 44 \rangle \text{ registrados}}$$

donde la masa  $\langle 46 \rangle$  estará constituida por las siguientes especies de moléculas:  $^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{18}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C } ^{17}\text{O } ^{17}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C } ^{17}\text{O } ^{16}\text{O}$ .

Por lo tanto

$$R_{46} = \frac{^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{18}\text{O} + ^{12}\text{C } ^{17}\text{O } ^{17}\text{O} + ^{13}\text{C } ^{17}\text{O } ^{16}\text{O}}{^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{16}\text{O}} \quad (3.10)$$

Por la definición de  $\delta^{46}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  como

$$1 + \delta^{46} = \frac{[R_{46}]_M}{[R_{46}]_P} \quad ; \quad 1 + \delta^{18}\text{O} = \frac{[R_{18}]_M}{[R_{18}]_P}$$

obtenemos de la ec. (3.10)

$$1 + \delta^{46} = \frac{\left[ \frac{^{12}\text{C } ^{18}\text{O } ^{16}\text{O}}{^{12}\text{C } ^{18}\text{O } ^{16}\text{O}} \right]_M + \left[ \frac{^{12}\text{C } ^{17}\text{O } ^{17}\text{O}}{^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{16}\text{O}} \right]_M + \left[ \frac{^{13}\text{C } ^{16}\text{O } ^{17}\text{O}}{^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{16}\text{O}} \right]_M}{\left[ \frac{^{12}\text{C } ^{18}\text{O } ^{16}\text{O}}{^{12}\text{C } ^{18}\text{O } ^{16}\text{O}} \right]_P + \left[ \frac{^{12}\text{C } ^{17}\text{O } ^{17}\text{O}}{^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{16}\text{O}} \right]_P + \left[ \frac{^{13}\text{C } ^{16}\text{O } ^{17}\text{O}}{^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{16}\text{O}} \right]_P}$$

Reescribiendo esta ecuación en términos de las ra-

zones R tenemos que

$$1 + \delta^{46} = \frac{[R_{18}]_M + [R_{17}]_M [R_{17}]_M + [R_{13}]_M [R_{17}]_M}{[R_{18}]_P + [R_{17}]_P [R_{17}]_P + [R_{13}]_P [R_{17}]_P} \quad (3.11)$$

y por el hecho que  $^{12}\text{C } ^{17}\text{O } ^{17}\text{O}$  es por lo menos dos órdenes de magnitud menor que la siguiente especie de iones ( $^{13}\text{C } ^{17}\text{O } ^{16}\text{O}$ ) podemos despreciarla. Dividiendo la Ec. (3.11) entre  $R_{18}$  y considerando que  $1 + \delta^{18}\text{O} = \frac{[R^{18}]_M}{[R^{18}]_P}$  tenemos que

$$1 + \delta^{46} = \frac{1 + \delta^{18}\text{O} + \frac{[R_{13}]_M \cdot [R_{17}]_M}{[R_{18}]_P}}{1 + \frac{[R_{13}]_P \cdot [R_{17}]_P}{[R_{18}]_P}}$$

Definiendo  $r = \frac{[R_{13}]_P \cdot [R_{17}]_P}{[R_{18}]_P}$  y substituyéndola en la ecuación anterior, obtenemos:

$$1 + \delta^{46} = \frac{1 + \delta^{18}\text{O} + \frac{[R_{13}]_M [R_{17}]_M}{[R_{18}]_P} \cdot \frac{[R_{13}]_P [R_{17}]_P}{[R_{13}]_P [R_{17}]_P}}{1 + r}$$

o bien

$$1 + \delta^{46} = \frac{1 + \delta^{18}\text{O} + (1 + \delta^{13}\text{C}) \left( \frac{[R_{17}]_M}{[R_{17}]_P} \right) (r)}{1 + r}$$

Pero, recordando que  $\frac{[R_{17}]_M}{[R_{17}]_P} \approx 1 + \frac{\delta^{18}\text{O}}{2}$  entonces

$$1 + \delta^{46} = \frac{1 + \delta^{18}\text{O} + (1 + \delta^{13}\text{C}) (1 + \frac{1}{2} \delta^{18}\text{O})}{1 + r}$$

y despejando  $\delta^{18}\text{O}$  tendremos que



$$\delta^{18}O = \left( \frac{1+r}{1+r/2} \right) \delta^{46} - \left( \frac{r}{1+r/2} \right) \delta^{13}C \quad (3.12)$$

De manera análoga a la Ec. (3.9), esta ecuación nos expresa el valor de  $\delta^{18}O$  para cualquier patrón. Tomando los valores para bióxido de carbono extraído de PDB con ácido ortofosfórico, los valores para  $R_{13}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  son  $R_{18} = .004158$ ,  $R^{17} = .0007599$ ,  $R^{13} = .0112372$  Craig (1957). De ahí,

$$\delta^{18}O_{PDB} = 1.0010 \delta^{46} - 2.052 \times 10^{-3} \delta^{13}C. \quad (3.12a)$$

Esta ecuación, al igual que la (3.9), se afecta en una pequeña parte cuando se utiliza otro patrón de trabajo siempre y cuando las relaciones isotópicas varíen en sus intervalos naturales. Por ejemplo, a un  $CO_2$  que tenga valores  $\delta$  menores en 20% con respecto a PDB se le pueden aplicar las ecuaciones (3.9) y (3.12) sin afectar al resultado en .02%.

Sin embargo, el patrón de referencia PDB con el cual se iniciaron todos los trabajos sobre relaciones isotópicas naturales del oxígeno y del carbono y que actualmente es utilizado extensamente en toda la literatura, ya no existe físicamente. Se han aceptado otros patrones, de los cuales se han reportado sus relaciones absolutas Craig (1957). La tabla 3.2 muestra algunos de los valores obtenidos por Nier (1950) reportados en la referencia Craig (1957).

TABLA 3.2

Composición Isotópica de varios patrones de Oxígeno y Carbono.(1)

Patrón	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$^{18}\text{O}^{16}\text{O}/^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}^{16}\text{O}/^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	$\rho = R^{17}/R^{13}$	$r = \frac{R^{13}R^{17}}{R^{18}}$
P D B	$1123.72 \times 10^{-5}$	$414.80 \times 10^{-5}$	$759.9 \times 10^{-6}$	$6.7623 \times 10^{-2}$	$2.0537 \times 10^{-3}$
NBS-20 (Carbonato)	$1122.53 \times 10^{-5}$	$414.08 \times 10^{-5}$	$758.32 \times 10^{-6}$ (2)	$6.755 \times 10^{-2}$	$2.055 \times 10^{-3}$
NBS-1 (Agua)	--	$412.44 \times 10^{-5}$	$756.82 \times 10^{-6}$ (2)	--	--

(1) Los valores de oxígeno para los patrones de carbonatos se refieren específicamente al  $\text{CO}_2$  obtenido de la reacción con ácido ortofosfórico 100% a  $25^\circ\text{C}$ . El valor para el NBS-1 (Agua) se refiere al  $\text{CO}_2$  en equilibrio isotópico con el agua a  $25.2^\circ\text{C}$ .

(2) Valores calculados a partir de la relación 0.6a y con los valores reportados por Craig (1957).

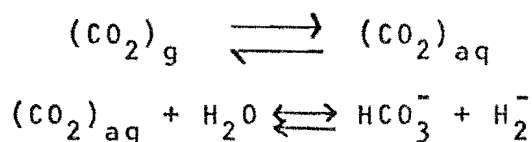
Por ser fácil de obtener, utilizaremos el patrón NBS-20 que se puede adquirir del National Bureau of Standards de Washington. Las ecuaciones (3.8) y (3.12) se usan para referir nuestro resultado al patrón NBS-20

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{NBS-20}} = 1.06755 \delta^{45} - 3.377 \times 10^{-2} \delta^{18}\text{O}$$

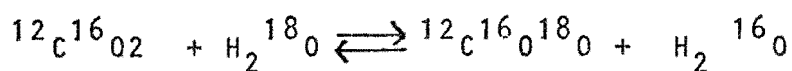
$$\delta^{18}\text{O}_{\text{NBS-20}} = 1.0010 \delta^{46} - 2.053 \times 10^{-3} \delta^{13}\text{C}$$

### 3.3. Determinación de la relación Isotópica del Oxígeno en Aguas Naturales.

Se realiza midiendo la relación isotópica del  $\text{CO}_2$  que ha permanecido en equilibrio con el agua problema. En general, otros métodos, como el de reducción del agua con  $\text{Br}_5\text{P}$  (Pentabromuro de fósforo) hasta obtener  $\text{O}_2$  libre y después recombinarlo con carbono, son más difíciles y sólo se aplican en casos especiales o cuando las muestras son muy pequeñas. El método de equilibrio con  $\text{CO}_2$  que es más sencillo fue desarrollado por Epstein y Mayeda (1953), quienes fueron los primeros en reportar análisis isotópicos de oxígeno en aguas naturales. El intercambio isotópico que se lleva a cabo entre el  $\text{CO}_2$  y el agua se realiza de acuerdo con las siguientes reacciones bajo temperatura constante:



Isotópicamente la reacción es:



Esta reacción toma cierto tiempo para llegar al equilibrio. El tiempo varía desde 5 horas, si se agita la mezcla continuamente, hasta varios días, si no se agitan las muestras.

Una vez equilibrado con agua, el  $\text{CO}_2$  se extrae del contenedor, separando el vapor de agua con trampas de hielo seco y alcohol y se lleva al espectrómetro para su análisis.

La reacción de equilibrio nos ayuda a relacionar la razón  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  del  $\text{CO}_2$ , gas equilibrado, con la razón isotópica del agua, mediante el factor de fraccionamiento

$$\alpha = \frac{[^{18}\text{O}/^{16}\text{O}]_{\text{CO}_2}}{[^{18}\text{O}/^{16}\text{O}]_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.13)$$

El factor de fraccionamiento ha sido determinado experimentalmente por varios investigadores, quienes encontraron que  $\alpha = 1.0408$  a  $25^\circ\text{C}$ . (O'Neal y Epstein, 1966),

y Craig, (1961). Este factor de fraccionamiento se cancela en la notación  $\delta$ , cuando se expresa el resultado contra un patrón agua como lo es SMOW. En caso de que la composición isotópica de las muestras de agua se comparen contra otros compuestos, el factor de fraccionamiento se debe tomar en cuenta.

Es conveniente utilizar como patrón de trabajo un gas  $\text{CO}_2$  que tenga la misma o muy parecida composición isotópica del carbono, ya que con  $\delta^{13}\text{C} = 0$  se elimina el segundo

término de la ecuación de corrección (3.12).

### 3.3.1. Factor de corrección por equilibrio con $\text{CO}_2$ .

Este factor resulta del hecho que las cantidades de oxígeno introducidas por el  $\text{CO}_2$  en el sistema agua- $\text{CO}_2$  no es una cantidad despreciable. Si  $N$  son los átomos gramo del oxígeno presentes en el agua y  $n$  son los átomos gramos contenidos en el  $\text{CO}_2$ , se puede escribir la ecuación de balance,

$$N \delta_w^i + n \delta_g^i = N \delta_w + n \delta_g \quad (3.14)$$

donde  $\delta_w^i, \delta_g^i$  son las composiciones isotópicas del oxígeno iniciales y  $\delta_w, \delta_g$  son las composiciones isotópicas del oxígeno después del equilibrio.

Como vimos en la ecuación (3.13)  $\delta_w$  y  $\delta_g$  están relacionadas por el factor de fraccionamiento.

$$\alpha = \frac{1000 + \delta_g}{1000 + \delta_w} = \frac{R_g}{R_w} = 1.0408 @ 25^\circ\text{C},$$

en donde  $\delta_g$  es el valor  $\delta$  obtenido en el espectrómetro para el  $\text{CO}_2$  extraído después del equilibrio. Si ahora consideramos hipotéticamente a  $\delta_g^0$  cuando un gas  $\text{CO}_2$  se ha equilibrado con una cantidad infinita de agua ( $n/N = 0$ ),

entonces el agua no cambiará su composición isotópica en el proceso. Definimos a  $\delta_6^0$  como

$$\alpha = \frac{1000 + \delta_6^0}{1000 + \delta_w^i} \quad (3.16)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.16) y (3.15) en (3.14) obtenemos

$$\delta_6^0 = \left(1 + \alpha \frac{M}{N}\right) \delta_6 - \alpha \frac{M}{N} \delta_6^i \quad (3.17)$$

que es idéntica a la siguiente ecuación, usando  $\rho$  :

$$\delta_6^0 = \delta_6 \left(\frac{\rho + \alpha}{\rho}\right) - \frac{\alpha}{\rho} \delta_6^i \quad (3.17a)$$

Esta ecuación fue derivada por Craig en 1957 y en ella  $\alpha$  vale 1.00408  $25^\circ$ , para el factor de fraccionamiento  $\delta_6^0$  es la  $\delta$  del  $\text{CO}_2$  en equilibrio con el agua original,  $\delta_6$  es la  $\delta$  del enriquecimiento que se determina en el espectrómetro con el  $\text{CO}_2$  que se equilibró con agua y que cambió un poco su contenido original de  $^{18}\text{O}$  por la cantidad de  $\text{CO}_2$  gas agregado. Además,  $\delta_6^i$  es la  $\delta^{18}\text{O}$  obtenida del  $\text{CO}_2$  gaseoso original antes del intercambio y  $\rho$  es la relación entre átomos gramo de oxígeno en el agua a átomo gramo de oxígeno en el  $\text{CO}_2$  introducido al reaccionador.

La corrección obtenida de la ecuación (3.17a) consiste de dos términos. El primero es función de las cantidades de  $\text{CO}_2$  y agua y el segundo refleja el contenido de  $^{18}\text{O}$  en el gas  $\text{CO}_2$  antes del intercambio. En nuestro caso, con muestras de agua de 1 ml y con 6.8 cc./STP de  $\text{CO}_2$  tenemos para muestras condición del laboratorio y a partir de las cantidades de agua (1 cc.) de  $\text{CO}_2$  - 7cc a stp la  $P$  será:

$$P = \frac{N}{n} = \frac{\text{Atomos gramo de O en Agua}}{\text{Atomos gramo de O en CO}_2} = 98.9 \quad (3.18)$$

y con  $\alpha = 1.0408$  y con  $\delta^{18}\text{O} = -18.7$  para nuestro  $\text{CO}_2$  inicial, el valor numérico que de la ecuación (3.17a) obtenemos, es

$$\delta_6^{\circ} = 1.0105 \delta_6^{46} + .19 \quad (3.19)$$

Combinando la ecuación (3.12) con la (3.19) que contiene el valor  $^{18}\text{O}$  y sabiendo que  $\delta^{13}\text{C} = 0$  por utilizar como patrón un  $\text{CO}_2$  intercambiado con el patrón de trabajo, tendremos la corrección que se debe aplicar al  $^{18}\text{O}$  provenientes de aguas al compararlo con un patrón de trabajo cercano al SMOW. Suponiendo que las otras correcciones mencionadas anteriormente (Mezcla, colas, Residual) se aplicaron a los resultados, entonces la corrección total para la técnica de intercambio será

$$\delta^{18}_0 = 1.0010 \delta^{46}$$

$$\delta^{\circ}_6 = 1.0105 \delta^{18}_0 + .19$$

combinándolas tenemos que:

$$\delta^{\circ}_6 = (1.0010 \delta^{46}_c) (1.0105) + .19$$

$$\delta^{18}_0 = 1.0115 \delta^{46}_c + .19 \quad (3.20)$$

Este es el valor  $\delta^{18}_0$  buscado para una muestra corregido por todos los defectos instrumentales y de intercambio.

### 3.4. Resultados Obtenidos.

Una vez probado y calibrado el espectrómetro de masas se procedió a determinar la precisión y exactitud (accuracy) del laboratorio y así poder evaluar en forma objetiva la capacidad analítica para medir las relaciones isotópicas de oxígeno en agua.

#### 3.4.1. Pruebas de Precisión.

Para determinar la precisión del proceso analítico completo se procedió a evaluar en forma secuncial la precisión de cada una de las partes de la técnica analítica. Las pruebas realizadas fueron:



- determinación de la precisión intrínseca del espectrómetro
- determinación de la precisión del espectrómetro más la preparación de las muestras de agua (un solo operador)
- determinación de la precisión del espectrómetro más la preparación de las muestras de agua (dos operadores).

### 3.4.1.1. Determinación de la precisión intrínseca del espectrómetro.

Los resultados en el espectrómetro de masas se expresan en unidades (partes por mil) que se vió en las páginas anteriores se define:

$$\delta^{18}O_{m-p} = \frac{\left[ \frac{^{18}O}{^{16}O} \right]_m - \left[ \frac{^{18}O}{^{16}O} \right]_p}{\left[ \frac{^{18}O}{^{16}O} \right]_p} \times 1000$$

El sistema automático de adquisición y procesamiento de datos obtiene un conjunto de seis lecturas por determinación, las cuales son independientes. Con dichas lecturas se calcula la  $\delta$  de la muestra y su desviación estándar; por lo tanto, podemos utilizar las desviaciones estándar de los resultados de la Tabla II, para evaluar la precisión intrínseca del espectrómetro de masas, que definiremos como

$$\text{Precisión intrínseca} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i$$

Calculando la fórmula anterior con los datos de la Tabla II obtenemos la precisión intrínseca del espectrómetro (Noviembre 1979) = 0.0526 expresada en las mismas unidades delta.

Tabla II. Precisión Intrínseca del Espectrómetro de masas.

Muestra N°	$\delta$ en %.*	$\sigma$ en %.*
1	.1089 $\pm$ .04	.033
2	.083 $\pm$ .003	.0716
3	.2095 $\pm$ .006	.049
4	.2639 $\pm$ .03	.037
5	.310 $\pm$ .01	.055
6	.382 $\pm$ .01	.067
7	.4691 $\pm$ .07	.088
8	.5084 $\pm$ .02	.0425
9	.063 $\pm$ .01	.06
	---	--
	= .01	S=.05% $\pm$ .016

\* El resultado  $\delta$  y  $\sigma$  es el promedio de 3 determinaciones independientes.

3.4.1.2. Determinación de la precisión del espectrómetro de masas, más el procedimiento de la preparación de las muestras de agua (un solo operador).

El objeto de esta prueba fue la determinación de la

precisión del proceso analítico completo para obtener las relaciones isotópicas efectuadas por un solo operador.

Se prepararon dos juegos de alícuotas de la misma muestra de agua; estos juegos se procesaron en días diferentes por el mismo operador, obteniéndose los resultados de la Tabla III. La  $\delta$  de dicha tabla se obtuvo utilizando como patrón para el primer juego a una de sus alícuotas.

En el segundo juego se utilizó como patrón una alícuota del juego anterior y además se analizó el  $\text{CO}_2$  utilizando para la preparación de las muestras como testigo (F847)

Tabla III. Precisión del Espectrómetro de masas más el procedimiento de preparación de muestras (un operador)

Muestra		
1	.1437	
2	-.0369	1° Juego $\delta = .053 \pm .10$
3	-.0734	2° Juego $\delta = .022 \pm .09$
4	.1595	$\delta_{1+2} = .045 \pm .09$
5	-.0430	testigo $\text{CO}_2$ tanque $-18.08 \pm .08$
6	.0799	
7	-18.64	
8	-18.76	

\* Primer Juego 1-3-7

Segundo Juego 4-6-8

3.4.1.3. Determinación de la precisión del espectrómetro de masas más el procedimiento de preparación de muestras de agua (dos operadores).

El objeto de esta prueba fue la determinación de la precisión del proceso analítico completo para obtener las relaciones isotópicas con dos operadores, utilizando alícuotas de la misma muestra de agua mencionada en el inciso 3.4.1.2.

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla IV. Los valores delta de esta tabla utilizan como patrón a una de las alícuotas (F 853)

El análisis de los resultados es:

$$\delta = 0.0469$$

$$s = 0.1038$$

En esta prueba se determinó el valor delta del  $\text{CO}_2$  utilizando en la preparación de las muestras en calidad de testigo (F847).

Tabla N° IV. Precisión del Espectrómetro de masas más el procedimiento de preparación de muestras de agua (dos operadores)

Muestra

1	.084	$\delta = .0469$ $s = .1038$
2	-.1324	
3	-.0713	
4	.0883	
5	-.0223	
6	.0821	
7	-.1290	
8	-.1374	
11	-.039	
12	-.179	
13	-18.75	

## 3.4.2. Prueba de exactitud.

El objeto de esta sección es determinar tanto la precisión como la exactitud (accuracy) del procedimiento analítico. La prueba consistió en determinar el valor delta de un patrón internacional (NBS1-A) contra otro patrón internacional (NBS1), los cuales fueron proporcionados por L.I. Barnes.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla V, donde se utilizó como patrón interno de trabajo una alícuota de la muestra de agua empleada en las pruebas 3.4.1.2 y 3.4.1.3. (frasco 18) y como testigo otra alícuota de dicha muestra (frasco F838).

El análisis de los resultados muestra que:

$$\delta(\text{NBS1} - \text{patrón interno}) = 2.226 \pm 0.108$$

$$\delta(\text{NBS1A} - \text{patrón interno}) = -14.333 \pm 0.102$$

Para obtener el valor  $\delta(\text{NBS1-A} - \text{NBS1})$  se utilizó la fórmula de cambio de patrón (3.23)

$$\delta_{\text{NBS1A} - \text{NBS1}} = \left[ \delta_{\text{NBS1A}} - \delta_{\text{NBS1}} \right] \frac{1000}{\delta_{\text{NBS1}} + 1000}$$

Utilizando los resultados de nuestros análisis obtenemos:

$$\delta_{18}(\text{NBS1-A} - \text{NBS1}) (\text{Noviembre 1980}) = -16.52$$

el cual se puede comparar con el valor presentado en la última línea de la tabla VI,  $\delta_{018}(\text{NBS-1A} - \text{NBS-1}) = -16.51$ , que es el promedio de los valores reportados por esos laboratorios para la relación entre los patrones mencionados. (En la ta-

bla VII podemos encontrar la lista de los laboratorios que participaron en esta intercalibración).

Tabla V. - Análisis de los patrones Internacionales NBS-1 y NBS - 1A. en el laboratorio.

$$\delta^{18}O \text{ NBS 1} = 2.226 \pm .10 \text{ (}^1\text{)}$$

$$\delta^{18}O \text{ NBS 1A} = - 14.333 \pm .10 \text{ (}^2\text{)}$$

\*<sup>(1)</sup> Promedio de 6 determinaciones.

\*<sup>(2)</sup> Promedio de 9 determinaciones.

De las pruebas mencionadas en los párrafos anteriores podemos comentar que:

- Sobre el espectrómetro de masas

a) El espectrómetro de masas se encuentra construido para efectuar análisis isotópicos.

b) El espectrómetro de masas tiene una sensibilidad de 0.05 partes por mil de acuerdo a la prueba de precisión.

- Sobre la línea de preparación de muestras:

a) La línea de preparación de muestras se encuentra construida para obtener CO<sub>2</sub> puro y sin fraccionar.

b) La línea de preparación está habilitada tanto para introducir CO<sub>2</sub> a los frascos reaccionadores como para extraerlo seco y sin fraccionar (ver inciso siguiente).

- Sobre la precisión analítica para medir relaciones isotópicas de oxígeno (proceso completo):

a) La técnica completa fue probada con uno y dos ope-

radores obteniendo resultados estadísticamente iguales.

b) La sensibilidad obtenida en el análisis isotópico de muestras de agua fue de 0.1 partes por mil.

- Sobre la exactitud (accuracy) analítica para medir relaciones isotópicas de oxígeno.

La técnica de análisis isotópico de muestras de agua, mostró tener una exactitud similar estadísticamente a la obtenida por el conjunto de laboratorios a que hace referencia la Tabla VI.

### 3.5. Patrones para Isótopos Estables en Compuestos Naturales. (Gonfiantini, 1977)

El Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) ha generado desde 1968 intercomparaciones de los resultados obtenidos en diferentes laboratorios a partir de dos patrones internacionales llamados V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) y SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) con el objeto de poder intercalibrar las medidas de  $^{18}\text{O}$  y deuterio que se obtienen en los diferentes laboratorios del mundo que trabajan en investigaciones basadas en las variaciones isotópicas de compuestos que existen en la naturaleza. Asimismo, en el OIEA han tenido lugar varias reuniones de un grupo de consulta que ha recomendado métodos y patrones para este tipo

TABLA VI.- INTERCALIBRACION DE LAS RELACIONES DE LOS ISOTOPOS  
DEL OXIGENO EXPRESADAS EN PARTES POR MIL CONTRA EL ESTANDAR

+ VIENA - SMOW

Referencia	$\delta^{18}\text{O-NBS1}$	$\delta^{18}\text{O-NBS1A}$	$\delta^{18}\text{O-NBS1A} - \text{NBS1} \times$
1	-7.62	-24.38	- 16.88
5	-7.67	-24.00	- 16.45
5	-8.01	-24.52	- 16.64
6	-7.97	-24.94	- 14.10
7	-7.98	-24.59	- 16.74
9	-7.93	-24.18	- 16.38
12	-7.76	-24.36	- 16.73
13	-7.83	-23.90	- 16.19
15	-7.91	-24.37	- 16.59
16	-7.89	-24.44	- 16.68
17	-7.86	-24.32	- 16.59
18	-7.87	-24.28	- 16.54
19	-8.04	-23.80	- 15.88
21	-8.01	-24.38	- 16.50
22	-7.86	-24.22	- 16.49
23	-7.90	-24.26	- 16.49
24	-8.05	-23.87	- 15.95
25	-7.92	-24.10	- 16.31
-----			
datos promedio		$\delta$	S
-----			
NBS1		-7.89	0.12
-----			
NBS1A		-24.27	0.28
-----			
NBS1A-NBS1*		-16.51	0.30
-----			

Para calcular diferencia ver el texto.

laboratorios referencia se encuentran listados en la siguiente página  
de la publicación "Stable isotope Hydrology. R. Gonfiantini, IAEA, Viena, 1976.



## TABLA VII

## \* LISTA DE LABORATORIOS DE REFERENCIA

- 1) Centro de Energía Nuclear na Agricultura, Piracicaba, Sao Paulo, Brazil.
- 2) University of Alberta, Department of Geology, Edmonton, Alberta, Canada.
- 3) Universitets Fysiske Laboratorium II, H.C. Ørsted Institute, Copenhagen, Denmark.
- 4) Université de Paris, Laboratoire de Géologie Dynamique, Paris, France.
- 5) C.E.A., Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Saclay, France.
- 6) Gesellschaft für Strahlenforschung mbH., Institut für Radiohydrometrie, München, West Germany.
- 7) Laboratorio di Geologia Nucleare dell'Università, Pisa, Italy.
- 8) Istituto di Geochimica dell'Università, Roma, Italy.
- 9) Natuurkundig Laboratorium der Rijks Universiteit, Groningen, The Netherlands.
- 10) The Institute of Nuclear Sciences, Department of Scientific and Industrial Research, Lower Hutt, New Zealand.
- 11) South African Council for Scientific and Industrial Research, National Physical Research Laboratory, Pretoria, South Africa.
- 12) Physikalisches Institut der Universität Bern, Berne, Switzerland.
- 13) Eidg. Institut für Reaktorforschung, Würelingen, Switzerland.
- 14) University of Chicago, Enrico Fermi Institute, Chicago, Illinois, U.S.A.
- 15) U.S. Geological Survey, Branch of Isotope Geology, Denver, Colorado, U.S.A.
- 16) U.S. Geological Survey, Branch of Isotope Geology, Menlo Park, California, U.S.A.
- 17) All-Union Scientific Research Institute for Hydrology and Geological Engineering, Moscow, U.S.S.R.
- 18) International Atomic Energy Agency, Section of Isotope Hydrology, Vienna, Austria.

\* Notes on stable isotope Hydrology. R. Gonfiantini, IAEA, Vienna, 1976.

de intercalibraciones.

El patrón V-SMOW se obtuvo por destilación de agua oceánica y se mezcló con otros tipos de agua para obtener que la composición isotópica de este patrón esté tan cerca como sea posible al valor definido como SMOW (Craig, 1961). Según los análisis isotópicos V-SMOW tiene la relación  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  idéntica al SMOW definido por Craig (1961), aunque un valor un poco menor para la relación D/H (.2%).

El valor absoluto de la relación D/H para SMOW es  $(155.76 \pm .05) \times 10^{-6}$  (Hagemann y Nief, 1970). El valor  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  es de  $(2005.20 \pm .45) \times 10^{-6}$  (Baertschi, 1976).

El patrón denominado SLAP se obtuvo por fusión de una muestra de hielo colectada en la estación Plateu de la Antártica. Su relación absoluta de D/H fue  $(82.022.05) \times 10^{-6}$  (Hagemann, 1970),  $\delta^{18}\text{O} = -55.45$ ,  $\delta\text{D} = -426.1$ .

Existen además los patrones NBS-1 y NBS1.A del National Bureau of Standard, cuyos valores internacionalmente aceptados son: NBS 1  $\delta^{18}\text{O} = -7.89 \pm .12$ ,  $\delta\text{D} = -47.1 \pm 1.2$ ; NBS1A  $\delta^{18}\text{O} = -24.29 \pm .25$ ,  $\delta\text{D} = -183.2 \pm .07$ .

Para aclarar un poco la confusión en la expresión de los resultados de diferentes laboratorios en escalas que no corresponden, los expertos recomendaron que los nuevos resultados sean expresados en valores contra V-SMOW. Y para mejorar la coherencia entre los resultados, se sugirió un segundo patrón de referencia para la normalización de resultados, adoptándose a SLAP. Se definieron entonces los valores  $\delta^{18}\text{O}(\text{SLAP}) = -55.5$  y  $\delta\text{D}(\text{SLAP}) = -428.\text{‰}$ .

### 3.5.1. Valor de las $\delta$ en base a V-SMOW y SLAP.

La nueva escala  $\delta$  en base a V - SMOW como cero y un valor preestablecido para SLAP se calcula por la siguiente relación:

$$\delta_{\text{Mu/V-SMOW/SLAP}}^{18\text{O}} = \left[ \frac{\delta_{\text{Mu/P.T.}} - \delta_{\text{V-SMOW/P.T.}}}{\delta_{\text{SLAP/P.T.}} - \delta_{\text{V-SMOW/P.T.}}} \right] \delta_{\text{SLAP-V-SMOW}}^0 \quad (3.21)$$

donde los valores  $\delta$  de SMOW, SLAP, y de la muestra son con respecto al patrón de trabajo (P.T.) y  $\delta^0$  (SLAP/VSMOW) tiene el valor recomendado para el oxígeno, que es - 55.5‰, y - 428‰ para deuterio ; la desviación estándar en la misma escala se define como:

$$\sigma_{\text{Mu/V-SMOW/SLAP}}^2 = \left( \delta_{\text{SLAP/SMOW}}^0 \right) \times \left[ \frac{\sigma_{\text{Mu/P.T.}}^2}{\delta_{\text{SLAP/P.T.}} - \delta_{\text{V-SMOW/P.T.}}} \right] +$$

$$\frac{\left( \delta_{\text{Mu/P.T.}} - \delta_{\text{SLAP/P.T.}} \right)^2 \sigma_{\text{V-SMOW/P.T.}}^2 + \left( \delta_{\text{Mu/P.T.}} - \delta_{\text{V-SMOW/P.T.}} \right)^2 \sigma_{\text{SLAP-P.T.}}^2}{\left( \delta_{\text{SLAP/P.T.}} - \delta_{\text{V-SMOW/P.T.}} \right)^4} \quad (3.22)$$

Nótese que los valores de  $\delta$  contra el patrón de trabajo que se utilizan en la ecuación (3.21) ó (3.22) no requieren ser corregidas por los efectos indeseables como son: mezclas, gas residual, colas o presión, ya que las correcciones se cancelan en las fórmulas (3.21) y (3.22).

El defecto que tiene esta nomenclatura es que se

asignó el valor extremo  $\delta$  SLAP fijo, con base en un promedio pesado de una serie de determinaciones en varios laboratorios. Este valor a menudo suele estar equivocado; sin embargo en caso de haber correcciones, éstas se podrían efectuar de manera simple.

### 3.5.1. Cambio de patrón:

Puesto que los patrones internacionales son de distribución limitada, es conveniente establecer en cada laboratorio un patrón de trabajo. Este se utiliza para las determinaciones de las  $\delta$  de las muestras en el espectrómetro de masas. Este patrón de trabajo se debe calibrar con respecto a la escala SMOW. Para convertir el valor de  $\delta$  obtenido en el espectrómetro usando el patrón de trabajo al valor referido a SMOW, se aplica la siguiente conversión (Craig 1957)

$$\delta_{M_u/SMOW} = \delta_{M_u/P.T} + \delta_{P.T./SMOW} + (\delta_{M_u/P.T} \cdot \delta_{P.T./SMOW}) \times 10^3$$

(3.23)

donde los subíndices M indican la muestra y P.T. el patrón de trabajo.

La ecuación (3.23) se utiliza para cambiar el patrón contra el cual se hace la determinación isotópica; la ecuación es exacta y todos los valores se expresan en ‰.

En nuestro laboratorio existían los patrones NBS1 y

NBS-1A los cuales sirvieron para relacionar nuestros valores a la escala SMOW. La expresión 3.21 se puede también modificar para aceptar los valores NBS-1 y NBS1A. Es fácil deducir la expresión modificada de la anterior, y se expresa como

$$\delta_{\text{NBS 1A/NBS 1}}^{\text{SMOW}} = \left[ \frac{\delta_{\text{SMOW/P.T.}} - \delta_{\text{NBS 1/P.T.}}}{\delta_{\text{NBS 1A/P.T.}} - \delta_{\text{NBS 1-A/P.T.}}} \right] \times \delta_{\text{NBS 1A/NBS 1}}^{\text{SMOW}} \quad (3.24)$$

usando los valores promedio obtenidos en la Sección 3.4. De estos patrones contra nuestro patrón de trabajo (PAL-1), tenemos

$$\delta_{\text{NBS 1/P.T.}} = 2.22 \pm .10 \quad \delta_{\text{NBS 1A}} = -14.33 \pm .102$$

y la expresión de cambio de patrón nos permite calcular

$\delta_{\text{NBS-1A/NBS-1}}$  a partir de los datos de Gonfiantini (1978)

$$\delta_{\text{NBS 1A/NBS 1}}^{18\text{O}} = \delta_{\text{NBS 1A/SMOW}} + \delta_{\text{SMOW/NBS 1}} + (\delta_{\text{NBS 1A}} \cdot \delta_{\text{SMOW}}) \times 10^{-3}$$

donde  $\delta_{\text{NBS 1A/SMOW}}^{18\text{O}} = -24.29$  (Gonfiantini 1978) (valor normalizado)

$\delta_{\text{NBS 1/SMOW}}^{18\text{O}} = -7.89$  (Gonfiantini 1978) (Valor normalizado).

Por lo que se calcula el valor de  $\delta_{\text{SMOW/NBS 1}}^{18\text{O}}$

como

$$\delta_{\text{NBS 1/SMOW}}^{18\text{O}} = \left[ \frac{R_{18\text{ NBS 1}}}{R_{18\text{ SMOW}}} - 1 \right] \times 1000$$

$$\frac{R_{NBS1}^{18}}{R_{SMOW}^{18}} = \frac{-7.89}{1000} \mp 1 = .9921 \text{ y por lo tanto } \frac{R_{SMOW}^{18}}{R_{NBS1}^{18}} = 1.00795$$

$$\text{De donde } \delta^{18}O_{(SMOW - NBS1)} = \left[ \frac{R_{SMOW}^{18}}{R_{NBS1}^{18}} - 1 \right] 1000 = (1.00795 - 1) \cdot 1000$$

$$\delta^{18}O_{SMOW/NBS1} = 7.89$$

substituyendo en la ecuación de cambio tenemos

$$\delta^{18}O_{NBS1A/NBS1} = 24.29 + 7.95 + (29.29 - 7.95) \times 10^{-3}$$

$$\delta^{18}O_{NBS1A/NBS1} = -16.53$$

Por lo que las  $\delta^{18}O$  se calcularán con los siguientes valores numéricos para la expresión (3.24).

$$\delta^{18}O_{Mu/P.T./NBS-1} = \left[ \frac{\delta_{Mu/P.T.} - 2.28}{-14.33 - 2.22} \right] (-16.53)$$

$$\delta^{18}O_{NBS1/P.T.} = 2.22 ; \delta^{18}O_{NBS1A/P.T.} = -14.33 \quad \delta^{18}O_{NBS1A/NBS1} = -16.53$$

y para expresarlo contra SMOW se aplica la ecuación de cambio de patrón. Al igual que la expresión (3.21), la (3.24) es independiente de los factores de corrección. Para la desviación estándar, la expresión será:

$$\sigma_{M/NBS1/NBS1A}^2 = \left( \delta_{NBS1A/NBS1}^0 \right)^2 \left[ \frac{\sigma_{Mu/P.T.}^2}{\left( \delta_{NBS1A/P.T.} - \delta_{NBS1/P.T.} \right)^2} + \frac{\left( \delta_{Mu/P.T.} - \delta_{NBS1/P.T.} \right)^2 \sigma_{NBS1/P.T.}^2 + \left( \delta_{Mu/P.T.} - \delta_{NBS1A/P.T.} \right)^2 \sigma_{NBS1A/P.T.}^2}{\left( \delta_{NBS1A/P.T.} - \delta_{NBS1/P.T.} \right)^4} \right] \quad (3.25)$$

Las anteriores fórmulas para el cálculo de la  $\delta$  y su desviación estándar son transitorias en el laboratorio y tan pronto lleguen los patrones VSMOW y SLAP de Viena se procederá a obtener la  $M/\text{SMOW}$  y  $M/\text{SLAP}$ , para trabajar directamente en la escala VSMOW-SLAP.

## CAPITULO IV

## APLICACION DE LOS ANALISIS ISOTOPICOS EN AGUA

4.1. Deuterio y oxígeno 18 en aguas naturales:

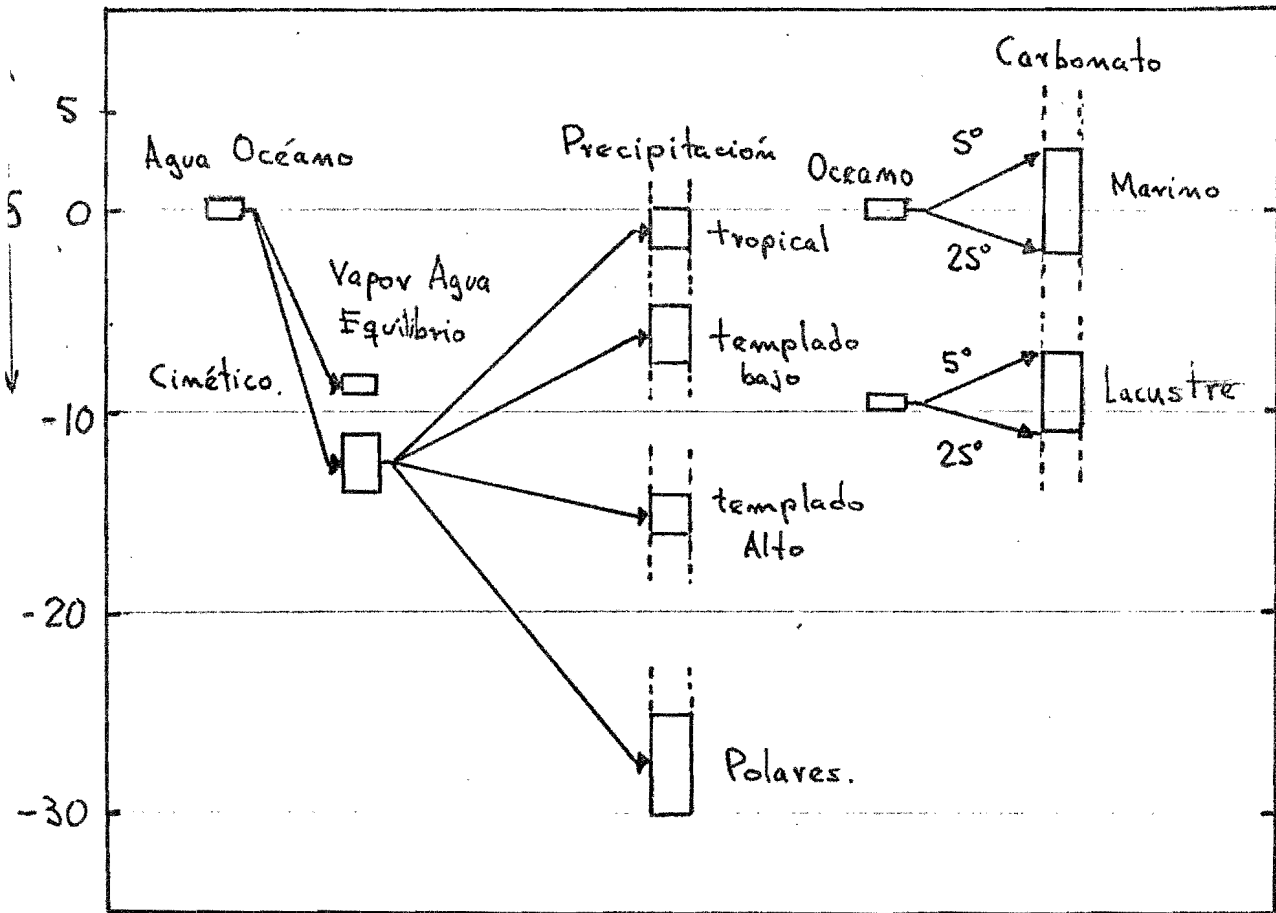
Las variaciones en las relaciones isotópicas de los elementos hidrógeno y oxígeno nos dan información sobre el origen y las variaciones de varios tipos que pueden sufrir las aguas naturales. Esto se realiza estudiando las relaciones isotópicas en el ciclo del agua, que empieza en el mar, sigue con la formación de nubes, precipitación, agua subterránea, agua superficial y escurrimiento.

En este capítulo consideraré algunas interrelaciones importantes aplicadas a un estudio en una zona de San Luis Potosí, estudio que se realizó en colaboración con la Comisión Federal de Electricidad.

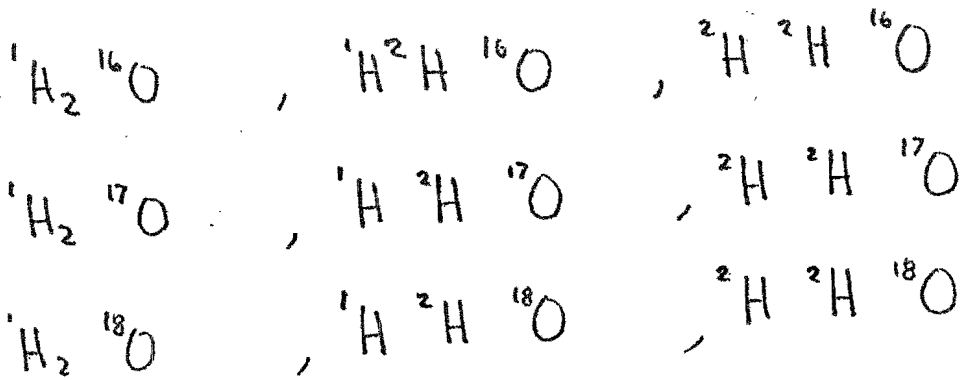
## 4.1.1. Abundancias isotópicas en moléculas de agua.

Los isótopos estables del oxígeno son ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) y del hidrógeno ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ). Con ellos se pueden formar 9 moléculas diferentes de aguas naturales.



$\delta^{18}O$  ‰

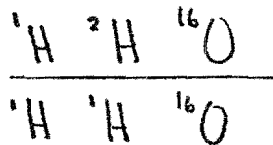
Variaciones de la composición isotópica del oxígeno en varios compuestos de la naturaleza.  $\delta^{18}O$  está dado con respecto al SMOW.



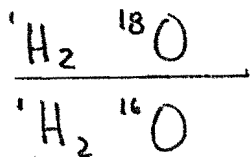
La abundancia isotópica de estas especies es, aproximadamente, la siguiente:

$$\begin{array}{ll}
 {}^1\text{H} = 99.986\% & {}^{16}\text{O} = 99.75\% \\
 {}^2\text{H} = \text{D} = .016\% & {}^{17}\text{O} = .04\% \\
 & {}^{18}\text{O} = .20\%
 \end{array}$$

Debido a estas abundancias podemos dejar de considerar las moléculas menos frecuentes para estudios Hidrológicos y sólo trabajar con las siguientes relaciones:



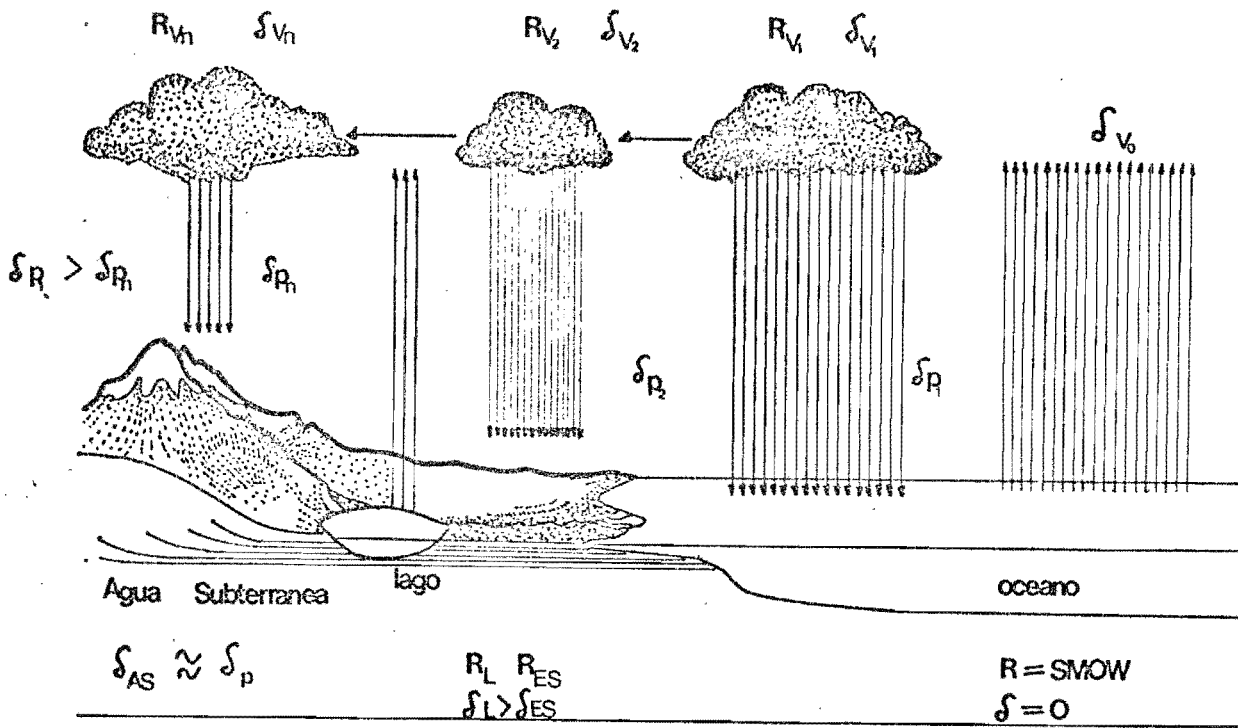
Para contenido de Deuterio.



Para contenido de Oxígeno - 18.

#### 4.1.2. Fraccionamiento Isotópico durante el Ciclo del Agua:

El modelo que predice la composición isotópica de las aguas atmosféricas considera a la atmósfera como un sistema de destilación por columna a nivel mundial alimentado por



- $\delta_P = \delta$  precipitación
- $\delta_V = \delta$  evaporación
- $\delta_{AS} = \delta$  Agua Subterránea
- $\delta_L = \delta$  Lago
- $\delta_{ES} = \delta$  escurrimiento

océano

Ciclo isotópico de las Aguas Naturales

Variaciones de la composición isotópica del oxígeno en varios compuestos de la naturaleza.  $\delta 0$  está dado con respecto al SMOW.

la evaporación de los océanos. La condensación de la humedad sería el resultado del enfriamiento por masas de aire a gran altura o alta latitud. Suponiendo que existe un equilibrio termodinámico entre la fase considerada y la fase vapor, entonces el grado de enriquecimiento de las especies isotópicas pesadas del hidrógeno o del oxígeno se puede correlacionar con las aguas residuales. Resultados experimentales sugieren que la precipitación se forma generalmente bajo condiciones de

equilibrio de fases (Craig S. Gordon, 1965). En cambio el proceso de evaporación de los océanos no produce vapor en equilibrio isotópico, entre el vapor y el océano, y por lo tanto no se comporta el sistema como una columna de evaporación (Craig S. Gordon, 1965).

En ambos casos ocurre un fraccionamiento isotópico que es mayor que la unidad y que es dependiente de la temperatura y de otros factores entre los cuales está la razón de difusión en la fase vapor para diferentes tipos de moléculas. El resultado de ambos procesos es que la fase vapor resulta empobrecida en isotopos pesados con respecto a la fase líquida; por lo que en el ciclo hidrológico de las moléculas de agua ocurren diferentes procesos de fraccionamiento que podemos considerar en la Fig. 4.1.

Yurtsever (1975) realizó un análisis de regresión múltiple entre la composición isotópica promedio de las precipitaciones en una red de estaciones a nivel mundial contra parámetros como latitud, altitud, cantidad de precipitación y temperatura, encontrando que las variaciones isotópicas pueden ser descritas principalmente por variaciones de la temperatura, (correlación = .815).

Así, una estación exhibe una variación estacional que se puede correlacionar con los cambios en la temperatura de los meses de verano a invierno y por lo tanto, serán más empobrecidos en isotopos pesados relativamente a las lluvias de verano.

El grado de enriquecimiento se puede relacionar

fenomenológicamente a parámetros geográficos (Dansgaard, 1964) como son la latitud, la altitud, la distancia de la costa, la cantidad de precipitación, el número de pasos de condensaciones. Por ejemplo, Yurtsever, (1975), asigna al efecto de la altitud dependiendo del clima local y a la topografía, el gradiente de  $\delta^{18}O$  por cada 100 metros de altitud ó 1.2 a 4 % para  $\delta D$  por cada 100 metros.

El cambio de la  $\delta^{18}O$  en la precipitación se correlaciona con el cambio de la  $\delta D$  como lo mostró el grupo de Chicago (Friedman, 1953). Y, a nivel mundial, el OIEA demostró que existe una muy buena correlación ( $r = .997$ ) para la precipitación que sigue

$$\delta D = (8.17 \pm .08) \delta^{18}O + 10.56 \pm .64 \quad (4.1)$$

Esta ecuación es muy parecida a la "línea de aguas Meteóricas" definida por Craig (1961) como:

$$\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$$

Sin embargo, la relación  $\delta D$  contra  $\delta^{18}O$  para aguas de precipitación para una región dada difiere algunas veces de la línea de precipitación global, es decir no tiene una pendiente igual a 8. En particular, para el caso de zonas áridas, donde  $\Delta \delta D / \Delta \delta^{18}O < 8$ , esta pendiente tiene típicamente valores entre 5 ó 6.

El enriquecimiento isotópico causante del cambio de pendiente para la precipitación en zonas áridas, se debe a que al caer las gotas de agua a través de la zona no saturada bajo la nube, las gotas pueden sufrir evaporación que causa el fraccionamiento; este proceso fue estudiado por Steward en 1975, quien encontró que el enriquecimiento de las gotas que se evaporan en una atmósfera seca se pueden ajustar a una ecuación del tipo Rayleigh.

El enriquecimiento secundario de las gotas de agua como resultado de la evaporación parcial durante una caída, es el responsable de algunos efectos geográficos de la composición isotópica del agua de lluvia. Esto contribuye al efecto de altitud, en especial en valles o en la sombra de una montaña, donde la base de la nube es alta, lo que provoca una trayectoria larga a través de zona no saturada. A este efecto se le conoce con el nombre de efecto de pseudo altitud (Moser, 1971).

Dansgard (1964) relacionó también este efecto de enriquecimiento secundario con el efecto de cantidad, es decir el agua que cae al inicio de un chubasco es enriquecida en isotópos pesados como resultado de la evaporación. A medida que la lluvia continúa, la humedad bajo la nube aumenta y el intercambio molecular queda cercano a la composición isotópica dentro de las nubes.

Como un caso específico, podemos considerar la evapotranspiración de los suelos. El agua en las hojas de las plantas es enriquecida en isotópos pesados y, por lo tanto, aparecerá en una recta de evaporación en el diagrama  $\delta D$  contra  $\delta^{18}O$ . Al igual la evaporación del océano ó de los lagos,

es un proceso fuera del equilibrio, que cambia con las condiciones meteorológicas; por lo tanto, variará de lugar a lugar. En general las líneas de evaporación tienen pendientes entre 3 y 6, y en teoría la intersección entre la línea de evaporación y la línea meteórica representa el promedio del contenido isotópico del agua antes del proceso de evaporación.

En el caso de evaporación del nivel freático a través de los microcapilares del suelo, no existe intercambio con el vapor atmosférico. Además, se supone que no existe difusión inversa de las moléculas enriquecidas hacia el nivel freático, por lo que es un caso especial de evaporación del tipo que se consideró para los lagos.

#### 4.2. Ejemplo de la aplicación de isótopos estables del oxígeno e hidrógeno a un estudio hidrológico.

El laboratorio de espectrometría de masas del Instituto de Física realizó en 1980 un proyecto de investigación hidrológica en el área de Villa de Reyes, S.L.P., donde se ha podido comprobar la utilidad de los isótopos estables en problemas hidrológicos.

La zona de estudio se encuentra localizada al sur de San Luis Potosí, S.L.P., y está comprendida entre  $21^{\circ}30'$  a  $22^{\circ}00'$  de latitud norte y de  $100^{\circ}40'$  a  $101^{\circ}20'$  longitud oeste. Su acceso es por la carretera Federal N° 57 México-San Luis Potosí y la carretera Estatal S.L.P.-Dolores Hidalgo, Gto.

Geográficamente es la parte sur del Valle de San Luis Potosí. El Valle de San Luis Potosí es de aproximadamente y el Valle de Villa de Reyes es de aproximadamente 50 Km de largo por 10 Km de ancho con una elevación promedio de 1850 m.s.m. y está casi rodeado por sierras con una elevación de 2,600 m.s.m.

El agua de lluvias, aproximadamente 420 mm al año, es aprovechada en parte por aproximadamente 20 vasos almacenadores de poca capacidad. El clima es semiárido con una temperatura media anual de  $18^{\circ}\text{C}$ , con máximos de  $38^{\circ}\text{C}$  y mínimos de  $5^{\circ}\text{C}$ , y las mayores precipitaciones son en los meses de junio, julio y agosto.



#### 4.2.1. Hidrografía

Los barrancos secundarios que bajan por los flancos de las sierras son de poca significación tanto por su desarrollo como por su contenido de agua, pues sólo la tienen en época de lluvias o un poco después de éstas y, por lo general, desaparecen en la planicie.

Como colector de mayor atención puede mencionarse el río Santa María, establecido en la vertiente que pertenece al Golfo de México y que nace cerca de Villa de Reyes. Aprovechando la impermeabilidad de algunos terrenos, se han construido presas y depósitos, cuyos resultados han sido satisfactorios. Por ejemplo, tenemos la presa Dolores situada en una parte elevada, al oeste de la hacienda la Ventilla; y en la llanura, se tienen los depósitos formados al noroeste de Pardo, y en la presa del Refugio, al suroeste de Villa de Reyes.

Se puede observar que la afluencia de agua superficial al valle es en su gran mayoría intermitente, por lo que sólo se aporta agua durante las épocas de lluvia.

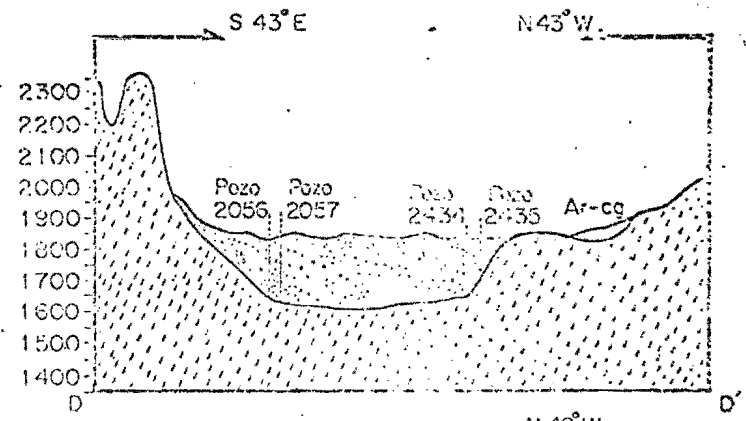
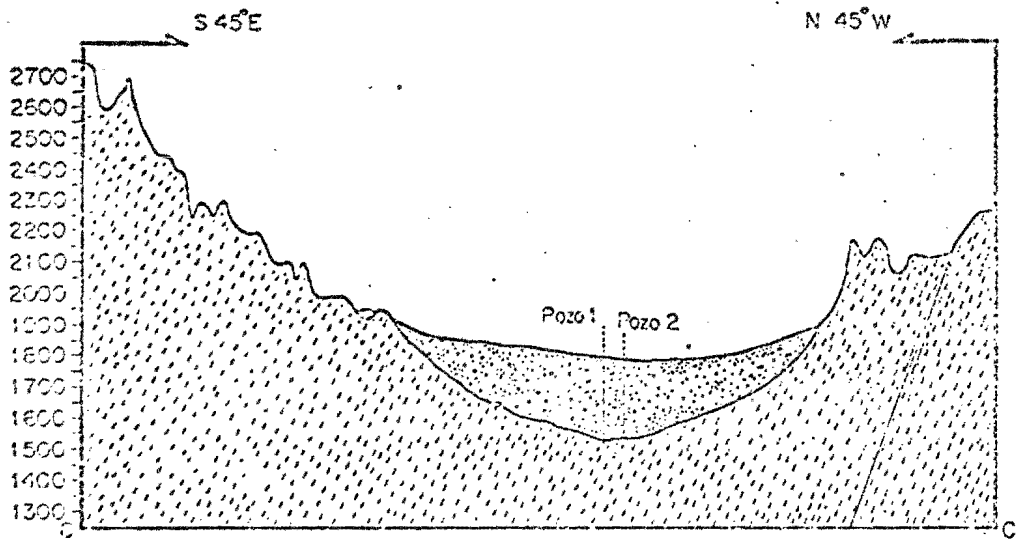
Las aguas superficiales provenientes del valle de San Luis Potosí tienen un escurrimiento hacia el sureste de la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P. y en conjunto con las aguas que provienen del sur y suroeste de Villa de Reyes encuentran su salida natural hacia el poblado de Santa María del Río, por el río del mismo nombre, que forma parte de la cuenca del Pánuco.

#### 4.2.2. Geología del Subsuelo de la Zona de Villa de Reyes, S.L.P.

Apoyados en planos de localización en la zona de Villa de Reyes, S.L.P. y en los datos geológicos de perforación de algunos pozos de dicha zona proporcionados por la Brigada de Estudios Geohidrológicos de S.L.P., así como en las cartas geológicas y topográficas del Cetenal procedimos a trazar tres secciones con orientación Noroeste-Suroeste (ver Fig. 4.2), transversales al Valle de Villa de Reyes y una sección de orientación Noroeste-Suroeste (ver Fig. 4.2), cortando longitudinalmente dicho valle; todo ésto con la finalidad de interpretar y correlacionar la geología superficial con la geología del subsuelo.

Analizando las cuatro secciones, se puede concluir que todo el valle de Villa de Reyes es una cuenca hidrológica constituida por la cima de las riolitas en el subsuelo.

Dicha cuenca presenta una forma cóncava hacia arriba rellena de material constituido por grava, arena y arcilla producto de material ígneo y está limitada al norte por la ciudad de San Luis Potosí, al sur por Jarral de Berrío y en los flancos este y oeste, por elevaciones montañosas ígneas. La cuenca tiene como puntos más altos los del Norte de la ciudad de San Luis Potosí y Jarral de Berrío y como puntos más bajos Villa de Reyes y la zona de Pardo, aunque esta última es ligeramente inferior.



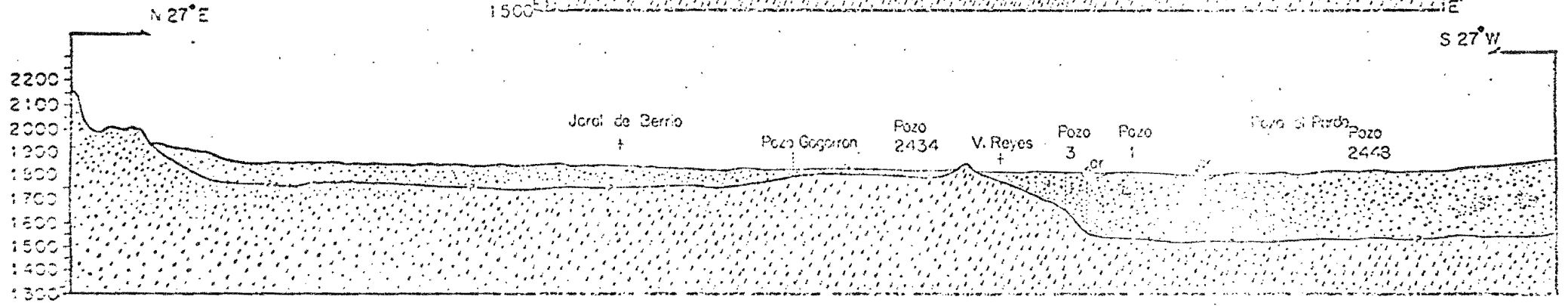
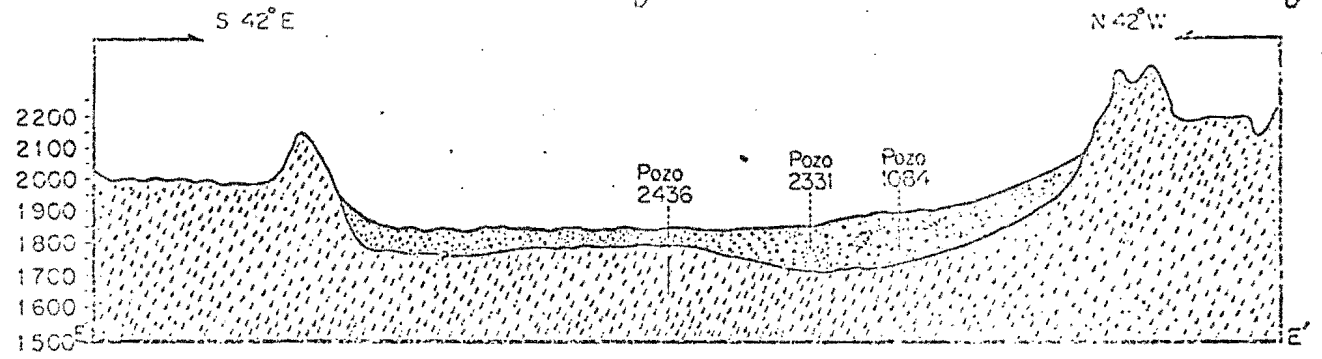
**SIMBOLOGIA**

- Topografía
- Ar-cg
- Acuífero
- Impermeable

**ESCALA**

HORIZONTAL: 1:5000

VERTICAL: 1:1000



Es importante mencionar que al oeste de Villa de Reyes se encuentra una sierrita de material riolítico y al sur de esta localidad encontramos la parte final de un contrafuerte que parece estrechar casi todo el valle, constituido del mismo material riolítico.

Tomando en consideración la sección FF', que corta longitudinalmente el valle, se puede observar que hacia el suroeste y sur de Villa de Reyes el espesor del material de relleno del valle es de aproximadamente 100 m, el cual disminuye hacia este poblado. Al N y NE de este poblado el espesor aumenta considerablemente hasta aproximadamente 250m, según los datos de la brigada móvil de perforación de la Comisión Federal de Electricidad.

#### 4.2.3. Análisis isotópico de oxígeno y deuterio en las muestras de agua y diagramas de Correlación.

El análisis isotópico de oxígeno efectuado en las muestras de agua de los distintos pozos de la zona se muestran en la tabla 4.1. Dichos análisis, para el caso del oxígeno, se efectuaron con la técnica de Epstein y Mayeda<sup>(1953)</sup>.

#### Análisis isotópico de deuterio.

En la Tabla 4.1 se encuentran los resultados para algunas muestras de agua correspondientes a pozos de la zona bajo estudio. Estos análisis se efectuaron en las Compañías

Teledyne Isotopes, N.J., U.S.A. y Krueger Enterprises, Inc. M.A., U.S.A.

En la Fig. 4.2 se muestra una gráfica que da la relación entre los resultados de los análisis  $\delta D$  y los análisis  $\delta^{18}O$ . El coeficiente de correlación para estos análisis es 0.77. En esta figura también se trazó la línea para aguas meteóricas de H. Craig<sup>(8)</sup> para comparación.

#### 4.3. Discusión de los Resultados.

Basados en la interpretación geológica del subsuelo, en los resultados de los análisis isotópicos de oxígeno y deuterio y los resultados de los análisis químicos efectuados a muestras de agua provenientes de los pozos de la zona de Villa de Reyes, podemos decir lo siguiente: que las aguas se pueden clasificar en cinco regiones geográficas localizadas en el Valle de Reyes. A continuación se detallan las cinco clases:

##### 4.3.1. Grupo de Aguas Tipo I.

Las aguas de los pozos cercanos a las faldas de las montañas presentan una baja concentración salina y valores para la  $\delta^{18}O$  entre -10.0 y -10.4 ( $\overline{\delta^{18}O} = -10.2$ ,  $s = .2$ ) y

Tabla 4.1.

Pozo	$\delta^{18}O$	Profundidad	$\delta D$	Pozo	$\delta^{18}O$	Profundidad	$\delta D$
2027	-10.0	277	-83	2417	- 9.6	75	-76
2028	- 9.7	100	-81	2331	-10		-76
2031	-10.0	130	-83	2431	- 9.6	60	-79
2036	- 9.6	150	-76	2421	- 9.7	170	-79
2037	-10.0	110	-81	2422	- 9.5	175	-80
2038	-10.1	100	-84	2424	-10.0	150	-82
2039	- 9.1	192	-81	2428	- 9.66	83	
2046	-10.4	180	-80	2431	- 9.7	150	
2047	- 9.6	200	-76	2432	- 9.3	246	-76
2048	- 9.6	160	-77	2436	- 9.6	411	-77
2050	-10.4	200	-86	2438	- 9.7	377	-74
2051	-10.4	189	-80	2440	--	27	
2052	- 8.8	250	-75	2441	- 9.3	96	-79
2056	- 9.9	200	-83	2444	- 8.3	550	-76
2057	- 9.8	200	-80	2445	- 9.6	100	-
2060	- 9.8	150	-73	2448	- 9.2	450	-77
2061	- 9.4	150	-74	Presa			
2072	- 9.0	100	-78	Ojo	- 1.8	--	
2073	- 9.1	150	-77	Caliente			
2074	- 9.4	86	-80	2030	--	--	-77
2075	-10.0	100	-76				
2076	- 9.6	130	-83				
2080	- 9.2	150	-75				
2088	- 9.9	95	-76				
2093	- 9.2	110	-78				
2094	-10.3	110	-75				
2097	--	120	-80				
2098	-10.0	35	-80				
2105	- 8.1	87	-73				
2107	- 9.1	185	-73				
2381	- 9.7	400	-75				
2396	- 9.7	150	-76				

para la  $\delta D$  entre - 79 y - 86 ( $\overline{\delta D} = 80.8$ ,  $s = 3.15$ ) (Fig. 4.2.)

Todo esto indica que dicha agua proviene directamente del agua meteórica, a través de infiltración en el terreno, habiendo sufrido poca evaporación. Los pozos que pertenecen a este tipo de agua (Grupo I) se muestran en color rojo en la Fig. 4.3 y sus características aparecen a continuación.

Pozo	$\delta^{18}O$	Grupo I		Profundidad	$\overline{Meq\pm}$
		$\delta D$			
2098	-10.0	-80		35	----
2031	-10.0	-83		130	4.31
2037	-10.0	-81		110	----
2038	-10.1	-84		100	----
2094	-10.3	-75		110	4.98
2331	-10.4	-79		81	----
2424	-10.0	-82		150	3.81
2046	-10.4	-80		180	----
2050	-10.4	-86		200	4.85
2027	-10.0	-83		277	1.68
2075	-10.0	-76		100	3.95

$$\overline{\delta^{18}O} = -10.14 \pm .12 \quad \overline{\delta D} = -80.8 \pm 3.1$$

#### 4.3.2. Grupo de Aguas II y III.

En la zona comprendida entre el sur, suroeste y oeste del poblado de Villa de Reyes, el agua de los pozos se

puede clasificar en dos grupos. El primero (grupo II) cuyas aguas se encuentran ligeramente enriquecidas en isotópos pesados sus valores oscilan para la  $\delta^{18}O$  entre -9.9 a -9.4 con  $\overline{\delta^{18}O} = -9.6$  y  $S = .1$ ; para la  $\delta D$  están comprendidos en un intervalo de -83 a -77 con  $\overline{\delta D} = -78.3$  y  $S = 2.7$ . (Fig. 4.2). El segundo grupo de aguas de esta región (Grupo III), indican un mayor enriquecimiento que el grupo anterior y sus valores para la  $\delta^{18}O$  van de -9.3 a -9.0,  $\overline{\delta^{18}O} = -9.2$   $S = .1$  y para los isotópos del hidrógeno la  $\delta D$  va de -76 a -78 con  $\overline{\delta D} = -77$ ,  $S = .8$ . Ambos grupos definen en la gráfica de  $\delta D$  VS  $\delta^{18}O$  (ver Fig. 4.2) una curva típica de aguas que han sufrido un proceso de evaporación. Los pozos que pertenecen al grupo II y grupo III aparecen en colores azul y verde respectivamente en la Fig. 4.3 y sus características aparecen a continuación:

GRUPO II				
Pozo	$\delta^{18}O$	$\delta D$	Profundidad	$\overline{mEq+}$
2374	-9.8	---	270	----
2381	-9.7	-75	400	----
2436	-9.6	-77	411	----
2438	-9.7	-79	377	----
2418	-9.6	-83	60	4.31
2426	-9.6	-79	---	----
2088	-9.9	-76	95	----
2061	-9.4	-74	150	4.24
2060	-9.8	-78	150	----
2396	-9.7	-76	150	----
2074	-9.4	-80	86	4.00



(continuación)

## Grupo II

2076	-9.6	-83	130	3.38
2417	-9.6	-76	75	5.26
2422	-9.5	-80	175	4.31
2057	-9.8	-80	200	4.09
2048	-9.6	-77	160	----
2047	-9.6	-76	200	4.50
2421	-9.7	-79	170	4.31
2056	-9.9	-83	200	----

$$\overline{\delta^{18}O} = 9.65 \pm .13 \quad \overline{\delta D} = 78.38 \pm 2.7 = \overline{\delta D}$$

Grupo III

Pozo	$\delta^{18}O$	$\delta D$	Profundidad	<u>mEq+</u>
2072	-9.0	-78	100	6.16
2073	-9.1	-77	150	----
2441	-9.3	-79	96	4.12
2432	-9.3	-76	246	----
2073	-9.1	-77	150	----
2080	-9.2	-75	150	4.22

$$\overline{\delta^{18}O} = 9.16 \pm .11 \quad \overline{\delta D} = 77 \pm 1.3 = \overline{\delta D}$$

## 4.3.3. Grupos de Aguas tipo IV y V.

En la región comprendida entre el norte y noreste del poblado de Villa de Reyes encontramos una zona que muestra el mayor enriquecimiento en isótopos pesados de oxígeno e hidrógeno, de toda el área estudiada. Esta zona la pode-



mos subdividir en dos subgrupos, el primero (Grupo IV) se caracteriza, similarmente al Grupo III, por valores  $\delta^{18}O$  entre -9.2 y -9.1 ( $\bar{\delta}^{18}O = -9.1$ ,  $s = 0.05$  y para la  $\delta D$  entre -81 y -73 ( $\bar{\delta}D = -77.5$ ,  $s = 1.3$ ) (Fig. 4.2).

El segundo grupo (Grupo V) tiene valores que oscilan para la  $\delta^{18}O$  entre -8.8 y -8.1 ( $\bar{\delta}^{18}O = -8.4$ ,  $s = 0.4$ ) y para la  $\delta D$  entre -76 y -73 ( $\bar{\delta}D = -74$ ,  $s = 2.2$ ). Ambos grupos definen en la gráfica de  $\delta D$  VS  $\delta^{18}O$  (ver Fig. 4.2) una curva típica de aguas que han sufrido un proceso de evaporación, aunque en una parte de dicha curva que indica una evaporación más severa que en el grupo II. En la Fig. 4.3 aparecen los integrantes de los grupos IV y V en color verde y naranja respectivamente. A continuación se muestran las características de ambos grupos.

GRUPO IV

Pozo	$\delta^{18}O$	$\delta D$	Profundidad	$\overline{mEq\pm}$
2107	-9.1	-73	185	----
2093	-9.2	-78	110	7.90
2039	-9.1	-81	192	----
2448	-9.2	-77	450	2.39

$$-\bar{\delta}O \frac{9.16 \pm 0.09}{-77.5 \pm 1.5} = \bar{\delta}D$$

GRUPO V				
Pozo	$\delta^{18}O$	$\delta D$	Profundidad	<u>mEq+</u>
2052	-8.8	-75	250	----
2444	-8.3	-76	550	----
2105	-8.1	-73	87	8.82
	<u><math>\delta^{18}O = 8.3 \pm .3</math></u>	<u><math>74.67 \pm 1.24 = \delta D</math></u>		

#### 4.3.4. Interpretación

Los procesos de evaporación, a que se hace referencia en los incisos anteriores, pueden tener su origen en los siguientes mecanismos.

- a) Evaporación de las aguas de recarga en las partes bajas, antes de su infiltración.
- b) Evaporación de las aguas contenidas en los aprovechamientos hidráulicos superficiales y que posteriormente a la infiltración, se mezclan con las aguas del acuífero (el valor para  $\delta^{18}O$  de una muestra proveniente de la presa Ojo Caliente fue de  $\delta^{18}O = 1.8$ ).
- c) Mezcla de las aguas del acuífero con aguas que fueron evaporadas en canales y campos de cultivo y que posteriormente se infiltraron. Es importante notar que las regiones de mayor enriquecimiento, coinciden con áreas agrícolas con un des-

arrollo que viene de doscientos años atrás y en las cuales los métodos de riego son rudimentarios y comúnmente con bastante pérdida de agua.

Para determinar cuál de estos mecanismos es el preponderante, es necesario interpretar resultados de los análisis de tritio de las muestras de agua de las zonas que indican mayor enriquecimiento. Esto llevaría a determinar cual es el mecanismo que enriquece en mayor grado al agua del acuífero y por lo tanto la forma más significativa de recarga.

## CONCLUSIONES:

El objetivo de esta tesis es mostrar como se diseñó y construyó un espectrómetro de masas con capacidad analítica para determinar las abundancias isotópicas del oxígeno y del carbono provenientes de nuestras aguas, con el propósito de determinar el origen y movimiento del agua dentro de un sistema hidrológico natural.

El desarrollo de este trabajo arroja las siguientes conclusiones:

El espectrómetro de masas construido, al ser un instrumento fuera de lo usual debido a sus tres colectores, permitió comprobar de una manera directa los cálculos de las trayectorias de los haces de iones dentro de campos magnéticos, con el comportamiento real de iones dentro del espectrómetro. De esta manera se perfeccionaron los programas de cálculo de trayectorias de iones que toman en cuenta efectos de orden superior, que podrán ser aplicados a nuevos espectrómetros de masas, para obtener mejores características de sensibilidad y resolución.

Para el desarrollo de un instrumento analítico de precisión permitió conocer en detalle el comportamiento de los materiales empleados en la construcción bajo las condiciones de trabajo del espectrómetro, así como entender en detalle los procesos físicos que ocurren durante la operación del mismo. Paralelamente al diseño y la construcción del espectrómetro en el Instituto se desarrollarán las técnicas de Alto Vacío, de maquinado y ensamble de precisión y de electrónica; utilizando

nuevos materiales y dispositivos. Todos estos elementos se utilizan actualmente en la construcción de otros instrumentos en el IFUNAM.

Los espectrómetros de masas con sistema de doble colector simultáneo fueron desarrollados por A.O. Nier y perfeccionados por McKinney, se han convertido en el transcurso del tiempo en el prototipo de espectrómetro de masas para análisis isotópico que se vende actualmente en el mercado. H. Craig desarrolló las ecuaciones necesarias para el cálculo de las  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  a partir de las medidas en los espectrómetros doble colector. Operacionalmente las relaciones isotópicas medidas con este sistema se llevan a cabo partiendo de la medición de las razones de los iones  $(\langle 44 \rangle + \langle 45 \rangle) / 46$  para la determinación de  $\delta^{18}\text{O}$ . Y  $(\langle 44 \rangle + \langle 46 \rangle) / 45$  para la determinación  $\delta^{13}\text{C}$ . Este método de medición tiene dos inconvenientes que son:

- a) es necesario cambiar las condiciones de operación del espectrómetro para determinar la  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ , lo cual duplica al menos el tiempo de análisis isotópico de  $\text{CO}_2$ , y
- b) las determinaciones para  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  requieren de la adición de factores de corrección, que pueden aumentar el error en las determinaciones de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ .

En esta tesis se desarrollaron las ecuaciones necesarias para a partir de la medida de las razones entre los haces masa  $\langle 46 \rangle / \langle 44 \rangle$  y  $\langle 45 \rangle / \langle 44 \rangle$  se calculen la  $\delta^{13}\text{C}$  y la  $\delta^{18}\text{O}$ . Estas ecuaciones se deducen a partir de que el espectrómetro con triple colección simultánea mide las moléculas de  $\text{CO}_2$  con las masas moleculares de interés, sin los inconvenientes anota-

dos anteriormente y no es necesario cambiar las condiciones de operación del espectrómetro.

Este espectrómetro podrá en un futuro próximo realizar las medidas de abundancias absolutas de carbono y de oxígeno utilizando el método de dilución isotópica.

Actualmente, y como se mostró en el Capítulo III, la precisión de las determinaciones para  $\delta^{18}\text{O}$  en muestras de agua, es estadísticamente igual a la alcanzada con espectrómetros de doble colector en otros laboratorios para el mismo tipo de análisis, por lo que se puede emplear en estudios rutinarios de variaciones de  $\delta^{18}\text{O}$  como el caso de Villa de Reyes, S.L.P., Por otro lado el estudio Geohidrológico basado en los análisis isotópicos de Villa de Reyes en S.L.P., indican cuál es el mecanismo principal de la recarga del acuífero. Con el resultado de este estudio usando isótopos estables, además de los hidrológicos convencionales, se puede llegar a establecer un modelo de funcionamiento del acuífero que permitirá una explotación más racional, así como la planeación futura de nuevos usos del agua subterránea de la región.



## APENDICE I

## FLUJO DE GAS A TRAVES DE UNA FUGA VISCOSA

Tomado del Artículo de R.E. Halsted y A.O.Nier  
(1950)

En la Fig. 1.1 muestro el diagrama esquemático de un sistema que utiliza el "flujo viscoso". El sistema se puede dividir en tres regiones de flujo dependiendo de sus condiciones.

- a) Flujo del gas a través del espectrómetro
- b) Flujo del gas por la constricción sobre el capilar
- c) Flujo del gas a través del tubo capilar del lado de alta presión de la constricción.

Debido a que el flujo de gas es continuo, las tres ecuaciones de flujo pueden ser igualadas y resolverse para la presión parcial de un componente de la mezcla de gases, en términos de la presión parcial en la muestra.

### I.1. Flujo a través del Espectrómetro.

Dentro del espectrómetro la presión es muy baja ( $10^{-8}$  torr), por lo que el camino libre medio de las moléculas del gas es mucho mayor que las dimensiones del tubo de vuelo. En la Fig. 1.1 se muestran las componentes del sistema viscoso de introducción donde la región 4 es el interior del espectrómetro y la región 3 la cámara de ionización. El flujo es molecular entre las dos regiones y se puede describir con

la ecuación:

$$Q_{a34} = \frac{k_{34}}{\sqrt{M_a}} (P_{a3} - P_{a4}) \quad (1.1)$$

donde  $Q_{a34}$  = flujo del componente "a" de la mezcla de gases entre los puntos 3 y 4,  $k_{34}$  es una constante que depende de la geometría y de la temperatura entre los puntos 3 y 4:  $M_a$  es el peso molecular del componente "a" y  $P_{a3}$  y  $P_{a4}$  son las presiones parciales del gas "a" dentro de las regiones 3 y 4 respectivamente.

## 1.2. Flujo a través de la Constricción.

Aquí el flujo no se puede describir de una manera simple porque si la presión detrás de la constricción se reduce hasta el punto en que el camino libre medio es mucho mayor que la dimensión de la constricción entonces la descripción matemática se reduce a la de "flujo molecular". Pero a presiones altas la descripción debe de cambiar a la forma de flujo viscosos y se rige por la ley de Poiseuille, por lo que Knudsen en (1909) propone una ecuación con dos términos, ó sea la suma de flujo molecular más la del flujo viscoso; por lo tanto para el componente "a" de una mezcla de gases el flujo a través de la constricción se describe como

$$Q_{a23} = \frac{k_{23}}{\sqrt{M_a}} (P_{a2} - P_{a3}) + \mathcal{J} \left( \frac{P_{a2}}{P_2} \right) \bar{P} (P_2 - P_3) \quad (1.2)$$

donde  $K_{23}$  es una constante que depende de la geometría y de la temperatura en la constricción donde  $p$  será  $\bar{p} = P_2 + P_3/2$   
 $\mathcal{D}$  = coeficiente de flujo viscoso proporcional a  $1/\eta$  donde  $\eta$  es el coeficiente de viscosidad de la muestra.

### 1.3. Flujo a través del Capilar.

La variación del flujo con la masa descrita en el primer término de la ecuación anterior va a producir una tendencia a cambiar la composición de la mezcla de gases que se encuentra del lado de alta presión de la constricción estableciéndose un gradiente de presión a lo largo del capilar. El capilar tiene como principal función crear un flujo de masa de gas en dirección a la constricción con suficiente velocidad para sobreponerse a la difusión inversa que resulta del gradiente de concentración. El flujo de gas a través del tubo capilar se describe por los términos: del flujo de masas y el término correspondiente al de difusión inversa y por lo tanto para una componente "a", la ecuación siguiente describe el comportamiento del flujo entre el recipiente a: alta presión y un punto cercano a la constricción.

$$Q_{a,12} = V A P_{a1} - A D_{ab} \left[ \frac{(P_{a2} - P_{a1})}{L} \right] \quad (1.3)$$

donde  $V$  es la velocidad promedio de la masa de gas de dentro del capilar, " $A$ " es el área transversal del tubo capilar;  $D_{ab}$  es el coeficiente de difusión para un gas con dos componentes, " $a$  y  $b$ " y " $L$ " es la longitud del capilar detrás de la constricción.

En la práctica la dependencia de la ecuación (1.1) y (1.2) con respecto a la presión se simplifica por el hecho experimental que  $P_2 \gg P_3 \gg P_4$ . Y dentro del tubo capilar la diferencia de presiones es casi nula por lo que nos permite sustituir  $P_1$  por  $P_2, P_3, P_4$ .

La ecuación de flujo considerando que existe estado estacionario a través de todo el sistema será:

$$Q_{a12} = Q_{a23} = Q_{a34}$$

Resolvemos para  $P_{a3}$  en función de  $P_{a1}$  por ser la presión en la cámara de ionización ?

$$k_{34} \cdot P_{a3} = \frac{P_{a1} [VA + A D_{ab} / L] [k_{23} + (VM_a^{1/2} P_1 / 2)]}{(k_{23} \cdot M_a^{1/2}) + \frac{\partial P_1}{2} + \frac{A D_{ab}}{L}} \quad (1.4)$$

Es importante recordar que la presión parcial de cualquier gas dentro de la cámara de ionización es proporcional a la corriente del ion correspondiente por lo que la relación de corriente de iones en función de sus componentes del sistema de introducción se escribe como

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{P_{a23}}{P_{b23}} = \frac{P_{i,a}}{P_{i,b}} \frac{[k_{23} + \nu M_a^{1/2} P_i/2][k_{23}/M_b^{1/2} + \nu P_i/2 + A D_{ab}/L]}{[k_{23} + \nu M_b^{1/2} P_i/2][k_{23}/M_a^{1/2} + \nu P_i/2 + A D_{ab}/L]} \quad (1.5)$$

donde  $I_a$  e  $I_b$  son iguales a la corriente de iones de los componentes "a" y "b", respectivamente.

Ya que el coeficiente de difusión para una mezcla de dos componentes  $D_{ab}$  es constante/ $P_i$ , cuando  $P_i \rightarrow 0$  la ecuación (1.5) se reduce a

$$\frac{I_a}{I_b} \rightarrow \left( \frac{P_{a,i}}{P_{b,i}} \right) \quad (1.6)$$

y bajo esta condición del sistema viscoso, no introduce discriminación en masas y se comporta como una "fuga molecular".

Sin embargo, cuando  $P_i$  es grande, la ecuación (1.5) se reduce a

$$\left( \frac{I_a}{I_b} \right) \rightarrow \left( \frac{M_a}{M_b} \right)^{1/2} \left( \frac{P_{a,i}}{P_{b,i}} \right) \quad (1.7)$$

Esta situación resulta cuando existe un flujo viscoso a través del capilar y de la constricción por lo que la separación de componentes, solo ocurre cuando pasa el flujo molecular a través de la región de ionización. De las dos ecuaciones anteriores se observa que en el intervalo de presiones, la fuga viscosa introduce una discriminación en masa no controlada por lo que es importante conocer en que región ocurre para una fuga determinada y así diseñar la fuga viscosa de manera que el valor de operación no coincida con el

de la transición entre flujo molecular a flujo viscoso.

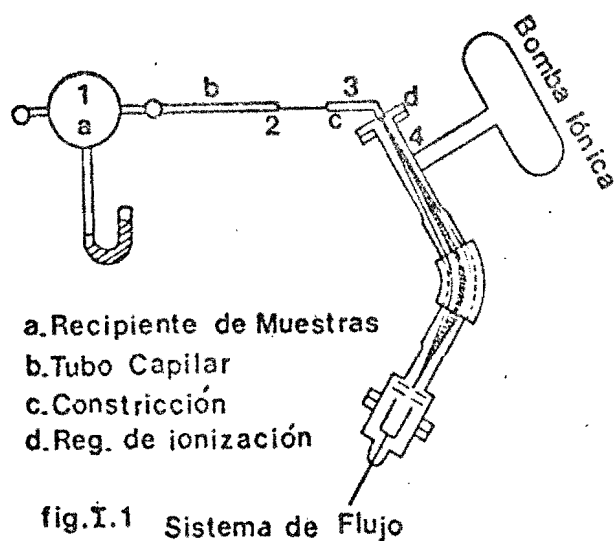


Fig. 1.1

La ecuación (1.5) se debe de comparar con una gráfica de una fuga real para lo cual se determinan experimentalmente los términos  $K_{23}$  (constante de la constricción) y  $\mathcal{D}$  (coeficiente del flujo viscoso). A presiones suficientemente bajas podemos despreciar el término del flujo viscoso de la ecuación (1.2) quedando como

$$Q_{23} = \frac{K_{23}}{\sqrt{M}} P_1 \quad ; \quad K_{23} = \frac{\sqrt{M} Q_{23}}{P_1} \quad (1.8)$$

El valor de  $k_{23}$  se encuentra experimentalmente a partir de la razón de decaimiento de una cantidad de muestra a volumen constante bajo condiciones de flujo molecular. Como sabemos que  $I$  (corriente de iones) es proporcional a  $P_3$  entonces la ecuación (1.2) será

$$Q_{13} \cdot dt = \frac{k_{13}}{M^{1/2}} P_i dt = -V_i dt$$

$$Q_{13} = \frac{-V_i P_i}{\Delta t} = L_m \left( \frac{I_T}{I_i} \right) = \frac{-V_i P_i}{\Delta t} \ln \left( \frac{I_T}{I_i} \right) \quad (1.8)$$

donde  $\Delta t$  es el intervalo de tiempo entre las medidas de corriente  $I_i$  e  $I_t$ , respectivamente.

El valor de  $\mathcal{D}$  para una mezcla binaria no se puede relacionar con los coeficientes de sus componentes así que se debe de usar un valor aproximado. Nótese que a presiones donde el término del flujo viscoso de la ecuación (1.7) predomina,  $Q \propto \mathcal{D} \propto (1/\eta)$ . Por lo tanto el flujo total de la mezcla de gases a través de la fuga está sujeta a las mismas variaciones de composición, como de coeficiente de viscosidad. La ec. (1.7) muestra que la medición de abundancias no se ve afectada por variaciones en  $\eta$ .

La ec. (1.5) sugiere como escoger el punto de operación de una fuga viscosa: esto es extender la parte del flujo viscoso a presiones bajas del sistema de introducción: se puede lograr disminuyendo la sección transversal y/o aumentando la longitud del capilar antes de llegar a la constricción. El límite de la reducción del tubo será el de tener suficiente camino libre medio para tener flujo viscoso. El

aumento de la longitud indiscriminado sin una reducción del diámetro puede aumentar el tiempo de respuesta considerablemente. Por todo lo anterior es aconsejable un ajuste muy cuidadoso de estos capilares para lograr las características mencionadas anteriormente.

Las fugas viscosas del espectrómetro se ajustaron para suministrar un flujo de gas del orden de  $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{seg}$  x cm suficiente para obtener en los colectores corrientes de iones del orden de  $3 \times 10^{-9}$  para la masa 44. En la Fig. 1.4 se muestra el grado de ajuste entre la curva de la ec. (1.5) y los resultados experimentales de ajuste de ambas fugas viscosas con una mezcla de gases nitrógeno, argón.



## APENDICE II

### MEDIDA DE LAS CORRIENTES DE IONES

H. Craig comunicación personal

Las corrientes de iones para realizar la determinación son fijadas por la fuente de iones, los ajustes en el analizador magnético y por las abundancias naturales. Para medir estas corrientes se requiere de instrumentos de gran amplificación e intervalo de medida, con impedancia casi infinita ( $10^{16}$  ohms) como lo describimos en la sección 2.5.

#### II.1. Amplificación y Sistema de Nulos.

##### II.1.1. Los Amplificadores.

El potencial del colector cargado es determinado por un punto de referencia como por ejemplo, otra terminal con una resistencia de alto valor y el voltaje a través de ella. Este arreglo coloca al colector a un potencial cerca del de tierra, creando un potencial negativo en el otro extremo de la resistencia de carga, el cual se iguala a la caída de voltaje producida por la corriente.

El voltaje negativo mencionado se establece por un amplificador de alta ganancia (el amplificador Cary), retroalimentado negativamente. En el cual el voltaje de salida es de signo contrario al de entrada expresado como:  $E_i$  = voltaje de entrada,  $E_o$  = Voltaje de salida y  $G$  = Ganancia del ampli-

ficador (Fig. 11.1).

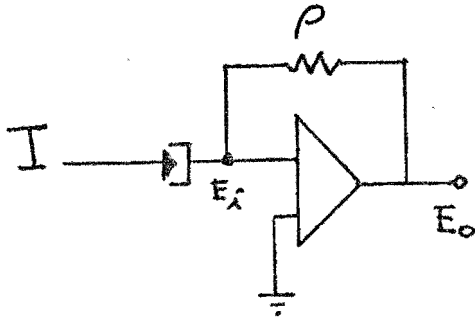


Fig. 11.1

$$E_o = -G E_i \quad (11.1)$$

Si suponemos una impedancia infinita en el amplificador entonces la corriente "i" fluyendo por la resistencia  $\rho$  será:

$$i = \frac{E_i - E_o}{\rho} \quad (11.2)$$

Sustituyendo el valor de  $E_i$  de 11.1 en 11.2

$$i = \frac{\frac{E_o}{G} - E_o}{\rho} = \frac{-E_o(1 - 1/G)}{\rho} \quad (11.3)$$

Como el valor numérico de  $G$  es de 1000,  $1/G$  es despreciable y (11.3) será:

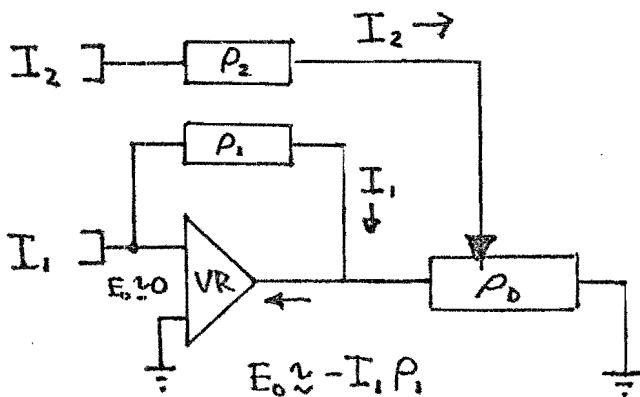
$$E_o = -i\rho \quad (11.4)$$

O sea que el amplificador electrómetro reproduce en la salida, el voltaje establecido por la resistencia con polaridad invertida y aumentada en potencia, actuando el

amplificador como un acoplador de impedancia entre la caja de Faraday y el potenciómetro donde haremos la medida del voltaje, para evaluar la otra corriente de iones.

### II.1.2. Sistema de Balance.

Con  $E_0$  podemos llevar a potencial de tierra el colector 2, permitiendo el uso de un instrumento sensitivo para detectar nulos, donde la corriente de iones (positiva) fluirá para cancelarse con una parte del voltaje  $E_1$  como se muestra en la Fig. II.2.



$$P_B = 100 \text{ k}\Omega \text{ Potenciómetro}$$

$$P_1 = 10^{10} \Omega$$

$$P_2 = 10'' \Omega$$

$P_{BP}$  = Resistencia seleccionada para llevar al colector 2 a 0 volts.

$$\beta = \frac{P_{BP}}{P_B}$$

Fig. II.2

Se obtiene un voltaje del potenciómetro  $P_B$  de igual magnitud y signo contrario a  $I_2 P_2$  para así llevar al colector 2 a potencial de tierra.

La condición de balance será  $E_2 = 0$  ya que

$$P_{BP} = \beta P_D \ll P_2 \quad \text{entonces } I_2 \ll I_D \quad \text{y por lo tanto}$$

$$I_2 P_2 = I_D P_{BP} = \beta I_D P_D$$

$$I_D P_D = -E_0 = I_1 P_1 \left( \frac{G}{G+1} \right)$$

(11.4)

De donde la condición de balance obtenido de (11.4)

será cuando  $E_2 = 0$ , expresada por

$$\frac{I_2 P_2}{I_1 P_1} = \beta \left( \frac{G}{G+1} \right) \Rightarrow \frac{I_2}{I_1} = \beta \frac{P_1}{P_2} \left( \frac{G}{G+1} \right)$$

(11.5)

$$\text{Para } \frac{G}{G+1} \approx 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{I_2}{I_1} \approx \beta \frac{P_1}{P_2}$$

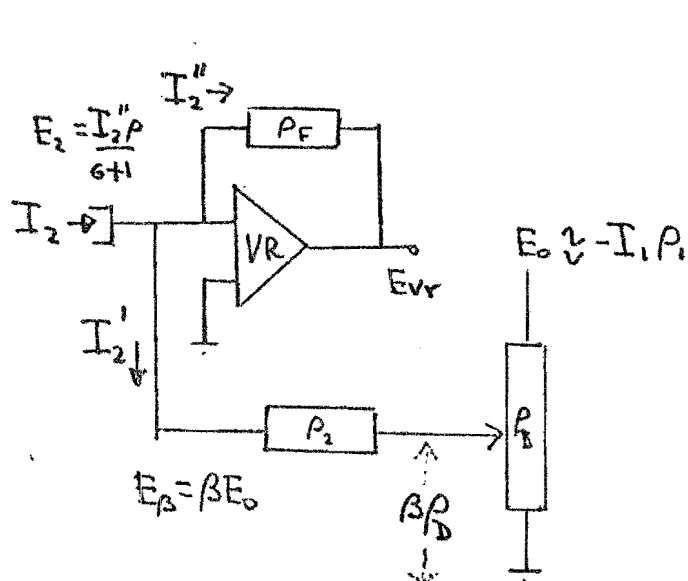
por lo que  $\beta$  nos mide directamente la relación entre  $I_2$  e  $I_1$  cuando se lleva a  $E_2 = 0$ .

Para medir con precisión el punto cuando  $E_2 \neq 0$ , será necesario colocar un amplificador muy sensible para registrar las pequeñas señales sin balancear que puedan fluir cuando  $E_2 \neq 0$ . Este amplificador será otro electrómetro conectado como lo muestra la Fig. 11.3.

### 11.1.3.- Sistema del 2º electrómetro.

Como vimos para la situación del balance anterior

$$E_2 = 0 \Rightarrow E_F = 0 \Rightarrow E_{VR} = 0$$



$$E_F = -I_2 P_F \left( \frac{G}{G+1} \right)$$

$$P_F \sim P_2 \sim 10^6 \text{ ohms}$$

$$G \approx 1000$$

$$E_{VR} = -E_F$$

Fig. 11.3

y toda la corriente de  $I_2$  fluira través de  $P_2$  y el electrómetro y por lo tanto la graficadora indicara nulo.

Para una situación fuera de balance aparecerá un potencial en  $E_2$  cuando  $\beta$  no esté ajustado para el balance perfecto. Entonces  $I_2$  se dividira a través de  $P_2$  y  $P_F$  como lo muestra la Fig. 11.3 y por lo tanto

$$I_2 = I_2' + I_2'' \quad (11.6)$$

Pero el amplificador electrómetro mantendra en sus extremos como lo vimos en (11.1) los potenciales siguientes

$$E_F = -I_2'' P_F \left( \frac{G}{G+1} \right) = E_{VR} \quad ; \quad E_2 = \frac{I_2 P_F}{G+1} \quad (11.7)$$

por lo tanto

$$I_2' P = E_2 - E_\beta = E_2 - \beta E_0$$

$$I_2'' P_F = \left( \frac{G+1}{G} \right) E_{VR} \quad ; \quad E_2 = \frac{E_{VR}}{G} \quad (11.8)$$

por lo que la corriente  $I_2$  será:

$$I_2 = I_2' + I_2'' = \beta I_1 \frac{\rho_1}{\rho_2} \left( \frac{G}{G+1} \right) + \frac{E_{VR}}{G\rho_2} + \frac{E_{VR}}{\rho_F} \left( \frac{G+1}{G} \right)$$

$$I_2 = \beta \frac{I_1 \rho_1}{\rho_2} \left( \frac{G}{G+1} \right) + \frac{E_{VR}}{\rho_F} \left[ 1 + \frac{(\rho_F/\rho_2) + 1}{G} \right] \quad (11.9)$$

que será la expresión para la corriente  $I_2$  que recoge la caja de Faraday. El primer término de la ecuación (11.9) es la corriente a través de  $\rho_2$  si  $E_{VR} = 0$  y el sistema estuviera balanceado con un valor en el potenciómetro de  $\beta$ .

El segundo término de la ec. (11.9) representa la parte sin balancear de la corriente  $I_2$ , es posible despreciar  $G/G+1$  porque  $G \approx 1000$  y  $\rho_2 \doteq \rho_F$  y entonces la ec. (11.9) será

$$I_2 = \beta \frac{E_{I0}}{\rho_2} + \frac{E_{VR}}{\rho_F} \quad (11.9')$$

El circuito completo que emplea el espectrómetro para la determinación de  $\delta$  se presenta en la Fíg. 11.4.

#### II.1.4. Medidas de las Relaciones y de " $\delta$ "

##### II.1.4.1. Medida de la relación.

A partir de la ec. (11.9) podemos calcular las relaciones entre las corrientes  $I_1$  e  $I_2$  como se mide en el espectrómetro.

$$\frac{I_2}{I_1} = \beta \frac{\rho_1}{\rho_2} \left( \frac{G}{G+1} \right) + \frac{E_{VR}}{I_1 \rho_F} \left[ 1 + \frac{\left( \frac{\rho_F}{\rho_2} \right) + 1}{G} \right] \quad (11.10)$$

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{G}{G+1} \left[ \beta \frac{\rho_1}{\rho_2} - \frac{E_{VR}}{E_0} \frac{\rho_1}{\rho_F} \left( 1 + \frac{\left( \frac{\rho_1}{\rho_F} \right) + 1}{G} \right) \right] \quad (11.11)$$

tomando en cuenta la ecu (11.9') la relación entre las corrientes queda reducida a

$$\frac{I_2}{I_1} = \beta \frac{\rho_1}{\rho_2} + \frac{E_{VR}}{I_1 \rho_F} \quad (11.11')$$

#### II.1.4.2. Medida de la $\delta$ .

Como se vió en la sección <sup>3.1</sup> la  $\delta$  es la expresión

$$\delta_c = \left[ \frac{R_M}{R_P} - 1 \right] \times 1000 \quad \delta = \left[ \frac{\left( \frac{I_2}{I_1} \right)_M}{\left( \frac{I_2}{I_1} \right)_P} - 1 \right] \times 1000$$

y por lo tanto evaluando  $\delta_c$  de esta relación nos daría el valor correcto de  $\delta$  a partir de los haces de iones basados en las mediciones del espectrómetro

$$\delta_c = \left[ \frac{\left( \beta \frac{\rho_1}{\rho_2} + \frac{E_{20} \rho_1}{E_0 \rho_F} \right)_M}{\left( \beta \frac{\rho_1}{\rho_2} + \frac{E_{20} \rho_1}{E_0 \rho_F} \right)_P} - 1 \right] \times 1000$$

Como  $P_1, P_2, P_F$  son resistencias de alta impedancia y de valor constante y  $E_{10M}, E_{10p}$  se mantienen iguales hasta .01 volts ( $E_{10}$ ) para la corriente del haz 1 del patrón y de la muestra; entonces la  $\delta_c$  la podemos reescribir como

$$\delta_c = \frac{\frac{\beta_M - \beta_P}{\beta_P} + \left[ E_{20M} - E_{20P} \right] \frac{P_2}{\beta E_{10}^* P_F}}{1 + \frac{E_{20} P_2}{\beta_P E_{10}^* P_F}} \quad (11.12)$$

En donde  $E_{20M}$  y  $E_{20p}$  son los voltajes de salida del amplificador 2 para la muestra y el patrón;  $\beta_M, \beta_P$  son el valor del potenciómetro de balance, por lo que nosotros midiendo solamente  $\beta_M, \beta_P$  y  $[E_{20M} - E_{20p}]$  encontramos  $\delta$ .

### II.1.5. Medida de la $\delta$ en el espectrómetro.

#### II.1.5.1. Medida de la sensibilidad.

Como vimos en la sección II.1.4. para el sistema de medición  $P_2, P_F, P$ , son de valor constante  $\beta_P$  y  $E_{10p}$  son las únicas variables, por lo que es conveniente establecer una función medible del espectrómetro que llamaremos sensibilidad y que definimos como:

$$S = \frac{\partial B}{\partial E_{vr}} \quad (11.13)$$



De la ec. (11.13) y considerando que mantenemos la composición del gas, el flujo y a otros parámetros del espectrómetro, entonces la relación entre corriente  $I_2/I_1$  será 0 y podremos evaluar 11.13

$$\Delta \left[ \frac{I_2}{I_1} \right] = 0 = \Delta \beta \frac{P_1}{P_2} + \frac{\Delta E_{20} P_1}{E_{10} P_F}$$

$$S = \frac{\Delta \beta}{\Delta E_{20}} = \frac{-P_2}{P_F E_{10}} = \frac{P_2}{I_1 P_1 P_F}$$

(11.14)

La sensibilidad del espectrómetro por costumbre también se expresa en % del valor de  $\beta_F$  la cual puede dar origen a tener un pequeño valor  $E_{VR-0}$  en el amplificador 2.

La sensibilidad "S" se medirá al cambiar  $\beta_0 \rightarrow \beta_0 + \Delta \beta$  y observar el correspondiente cambio en la graficadora o en

el voltímetro digital integrador como  $\Delta E_{VR} = [(E_{V_0} + \Delta E_{VR}) - E_{VR_0}]$

y expresado como

$$S = \frac{\frac{\Delta \beta}{\beta_F}}{\Delta E_{VR}} = \frac{\frac{\Delta \beta}{\beta_0}}{\Delta E_{VR}} \quad (11.15)$$

El valor de la sensibilidad se mantiene constante por algún tiempo para un voltaje determinado por lo que para el espectrómetro es necesario recalibrar cada 3 meses la sensibilidad del espectrómetro a partir de una correlación entre

$\frac{\Delta \beta}{\Delta E_{VR}} / \beta_0$  para diferentes voltajes alrededor del punto de operación del espectrómetro. En la Fig. 11.5 presento una

gráfica típica para obtener la sensibilidad del espectrómetro.

### II.1.5.2. Medida de la $\delta$ .

El espectrómetro de masas nos entrega una medida de las  $\delta_{\text{raw}}$  obteniendo fundamentalmente en base de los valores  $\beta_M, \beta_P$  y  $E_{VRP}, E_{VRM}$  y de la sensibilidad expresado como:

$$\delta_m = \frac{\beta - \beta_0}{\beta_0} + S [E_{VRM} - E_{VRP}] \quad (11.16)$$

o expresado en función de la ec. (11.11')

$$\delta_m = \frac{\beta_m \frac{P_1}{P_2} + \frac{E_{VRM}}{I_1 P_F} - \beta_P \frac{P_1}{P_2} - \frac{E_{VRP}}{I_1 P_F}}{\beta_0 \frac{P_1}{P_2}} = \frac{\left[ \frac{I_2}{I_1} \right]_m - \left[ \frac{I_2}{I_1} \right]_{P=0}}{\left[ \frac{I_2}{I_1} \right]_0 - \frac{E_{VRP}}{I_1 P_F}}$$

o sea que nosotros medimos la verdadera diferencia entre las relaciones de corrientes pero dividimos solamente por la parte balanceada de la corriente  $I_2$  (ec. (11.9')) despreciando la parte no balanceada  $I''_2$  (ec. 11.9') por lo que la  $\delta_m$  debe de ser corregida para alcanzar la  $\delta_c$  o sea la " $\delta$ " correcta

$$\delta_c = \frac{\left[ \frac{I_2}{I_1} \right]_m - \left[ \frac{I_2}{I_1} \right]_P}{\left[ \frac{I_2}{I_1} \right]_P - \left[ \frac{E_{20}}{I_1 P_F} \right]} \times \frac{\left[ \frac{I_2}{I_1} \right]_P - \frac{E_{20}}{I_1 P_F}}{\left[ \frac{I_2}{I_1} \right]_P} = \delta_m \left[ 1 - \frac{\frac{E_{20}}{I_1 P_F}}{\left[ \frac{I_2}{I_1} \right]_P} \right] \quad (11.17)$$

el factor de la ec. (11.15) (1-(parte sin balancear  $I_2$  entre parte balanceada) se puede aproximar con

$$\delta_c \approx \delta_m (1 - S E_{RP})$$

(11.18)

que es la fórmula con que se calcula la  $\delta$  para cada muestra a partir de los datos obtenidos en el espectrómetro.

BIBLIOGRAFIA

- Baertschi P. Absolute  $^{18}\text{O}$  content of standard Mean Ocean Mater, Earth, & Planetary. Sc. Lett. 31, 341-344, (1976).
- Brunne C., Uber Dielonen reflexion und Sekundarelektronemission beim Auftreffenion Akaliionen auf Reine Molybdan-Oberflächen, Z. Physik 147, 16(1957).
- Cotte, M., Ann. Phys., Paris 10, 333 (1938).
- Craig Harmon (1961), Comunicación personal.
- Craig Harmon, Isotopic Standards for Carbon and Oxygen and Correction Factors for Mass-Spectronic Analysis of Carbon Dioxide, Geochimica et Cosmochimica Acta, 12, 133-149 (1957).
- Isotopic Variations in Meteoric Waters, Science, 133, 1702-1703 (1961).
- Craig H., and Gordon L.I., Deuterium and Oxygen-18 Variations in the Ocean and the Marine Atmosphere, stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures, 9-130, Spoleto(1965).
- Dansgaard, Willi, The Isotopic Composition of Natural Waters with Special Reference to the Greenland Ice Cap., Meddelsen um grønland Kobenham, C.A. Reitzels Forlag, Chapter 4, 50-53 (1961)
- Stable Isotopes in Precipitation, Tellus, V.XVI, 4, 436-468, (1964).
- Dempster, A. Isotopes of Potassium. Proc. Am Phil Soc. 23 237 (1922).
- Enge H. Focusing of Charged Particles, Vol. II, 203-264, Academic Press (1967).

- Landee R.W., Davis D.C., Electronics designers had book  
Mc Graw-Hill, p. 2-1-2-17.
- Leroy J., K. Prelec., Etude de L'Emission Secondaire d'Electrons. Au Cours du Bombardement de Cibles Metalliques par Ions. Positifs. Rapport CEA N°1445,(1960)
- McKinney, C.R., McCrea J.M. Improvements in Mass Spectrometers for the measure of Small Differences in Isotopic Abundance Ratios, Rev. Sci. Inst. 21, 274 (1950).
- Mook W.G. Geochemistry of stable carbon and oxigen isotopes of natural waters in the Netherlands, tesis doctoral University of Groningen 1968.
- Moser H. and Sticker W. 1971, Deuterium measurements on snow samples from the Alps. IAEA, Paris SM-129/4:43-57.
- Nier A.O. (1939). Variatons in the relative abundance of the carbon Isotopes. Jour. Am. Chem Soc. 61, 697.
- Nier A.O. (1940) A mass spectrometer for routine isotope abundance Measurements. Rev. Sci. Inst. 11, 212
- Nier A.O., Ney I. A null method for the comparision of two Ion corrents in mass spectrometer. Rev. Sci. Inst. 18, 294.
- Nier A.o. (1950) Redetermination of relative Abundances of the isotopes of Carbon, Nitrogen, Oxigen, Argon and Potassium, Phys. Rev. 77, 714.
- Nier A.O. (1953) Angular abenation in sector shaped electromagnetic lenses for foaising Beams of charged Particles,

Epstein S., and Mayeda T., Variation of  $O^{18}$  Content of Waters from Natural Sources, *Geochimica et Cosmochimica Acta* V. 4, 5, 213-224, (1953).

Friedman I., Deuterium Content of Natural Water and others Substances, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4; 89-103, (1953).

Giangue W.F., Johnstan, H.L., An Isotope of Oxigen Mass 18, *J. Am. Chem. Soc.* 51, 1436-1441, (1929).

Gonfiantini R., Monograh on Stable Isotope Hydrology, IAEA Vienna, Austria (1976).

Consultants Meeting on Stable Isotope Standards and Intercalibration in Hydrology and in Geochemistry, Final Report, IAEA, Vienna, (1977).

Hagstrum, Auger Ejection of Electrons From Tungsten by Noble gas Ions, *Phys. Rev.* 96, 336, (1954).

Halsted, R.E., and Nier, A., Granflow Trough the Mass Spectromete Viscousleak, *Rev. Sci. Instr.* 21, 1019 (1950).

Hangemann R., Niet G., Roth E., *Tellus*, 22, 712, (1970).

Herzog, Ion an Electron Optic Cylinder Lenses and Prion I, 2. *Phys.* 89, 447-473, (1934).

Hill A.G., The Emission of Seandary Electrons Under High Energie Positive Ions Bombardment, *Phys. Rev.* 55 463, (1939).

Kaminsky, a) Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces, Spring-Verlag, 300-329 (1965).

b) Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces, Spring-Verlag: 142-179.

Phys. Rev. 91, N° 1, 10-17

O'Neil J.R. & Epstein S. (1966). A method for oxygen isotope analysis of milligram quantities of water and more of its applications, J. Geophys. Res. 71, 49-55.

Pemner S. (1961) Rev. Sci. Inst. 32, 150.

Steward, M. (1975) Stable, isotope fractionation due to evaporation and isotopic exchange of falling water drops: application to atmospheric processes and evaporation of lakes. J. Geophys. Res. 80: 1138-1146.

Urey, H. Brickwedde I.O. (1932) A hydrogen isotope of mass 2 and its concentration, Phys. Rev. 39: 1-15.

White and Collins. Positive Ion counting in mass spectrometer beam Currents. Appl. Spectroscopy 8, 17.

Yurtsever Y. (1975) Worldwide survey of stable isotopes in the precipitation. Rep. Sele. Isot. Hydro IAEA, Nov.