



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ANALISIS DE CARBONO 14 POR ESPECTROMETRIA DE
MASAS CON ACELERADORES.
DESARROLLO DE UNA LÍNEA DE VACÍO PARA LA
PREPARACIÓN DE MUESTRAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
F Í S I C O

P R E S E N T A

FRANCISCO MORALES MENDOZA



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

DIRECTORA DE TESIS: DRA. CORINA SOLÍS ROSALES

2005



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

m 341632



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:

"Análisis de Carbono 14 por espectrometría de masas con aceleradores. Desarrollo de una línea de vacío para la preparación de muestras"

realizado por Francisco Morales Mendoza

con número de cuenta 08912237-8 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

Propietario

Dra. Corina Solís Rosales

Corina Solís Rosales

Propietario

Dra. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga

Beatriz E. Fuentes M.

Propietario

Dr. José Manuel Saniger Blesa

José Manuel Saniger Blesa

Suplente

Dr. Efraín Rafael Chávez Lomelí

Efraín R. Chávez

Suplente

Dr. Julio Martinell Benito

Julio Martinell Benito

Consejo Departamental de Física

Alicia Zarpata
M. EN C. ALICIA ZARZOSA DE PÉREZ

CONTENIDO

RESUMEN	VI
DEDICATORIA	VII
AGRADECIMIENTOS	VIII
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 2. ANÁLISIS DE CARBONO 14 CON METODO AMS	
2.1 Preparación de muestras para el análisis por carbono 14.....	4
2.2 Espectrometría de masas con aceleradores (AMS).....	4
2.3 Descripción del acelerador Peletrón del IFUNAM.....	5
2.4 Descripción del Separador Isotópico asociado al Peletrón.....	9
2.5 Conteo del ¹⁴ C usando el acelerador Peletrón.....	10
2.6 Determinación de la edad.....	10
CAPITULO 3. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UNA LINEA DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS	
3.1 Métodos para obtener grafito.....	18
3.2 Características de la línea.....	20
3.3 Línea de vacío.....	22
3.4 Sistema de bombeo.....	23
3.5 Diseño y construcción de hornos.....	25
3.6 Automatización de la línea.....	26
CAPITULO 4. PREPARACIÓN DE MUESTRAS	
4.1 Pretratamiento.....	31
4.2 Combustión.....	32
4.3 Grafitización.....	33
4.3.1 Purificación del CO ₂ obtenido de la combustión.....	34
4.3.2 Metodología de la grafitización.....	35
CAPITULO 5. DETECCIÓN DE ¹⁴C	
5.1 Determinación de las fracciones ¹⁴ C/ ¹³ C y ¹⁴ C/ ¹² C de una muestra de carbón.....	38
5.2 Desarrollo.....	38
5.3 Procedimiento.....	42

5.4 Resultados y discusión.....	44
CONCLUSIONES	50
REFERENCIAS	52

RESUMEN

Este trabajo se desarrollan las dos ramas principales del experimento de datación por el método de Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS por sus siglas en inglés). Por un lado se desarrolló una línea de vacío para la preparación de muestras así como los protocolos para la extracción de carbono a muestras orgánicas y su conversión a grafito. Por otro lado se describen experimentos realizados en el acelerador Peletrón del IFUNAM que demuestran que es posible separar y detectar el Carbono 14.

En esta tesis se describen los avances parciales de los temas referidos, esperando en un futuro cercano completar el desarrollo de ambos y así establecer la datación por ^{14}C usando la Espectrometría de Masas con Aceleradores en México.

AGRADECIMIENTOS

A todos aquellos que han hecho y hacen posible la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM. A la Dra. Corina Solís Rosales por darme la oportunidad de trabajar con ella en el desarrollo de este magnífico proyecto. A mis padres por todo el apoyo que me han dado a lo largo de toda mi vida. A mis hermanos por quienes esto se dificultó menos.

Al Fis. Hector Cruz-Manjarrez por quien todo esto dio comienzo.

Al Dr. Efraín Chavéz Lomeli por su apoyo y paciencia.

A Karim Lòpez y Francisco Jaimes por su apoyo técnico durante el análisis de la muestra de ^{14}C .

Al Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM) por todos los recursos y facilidades brindados para la realización de esta tesis.

A UC-MEXU-CONACYT y PAPIME por las becas otorgadas a través de proyectos de investigación.

Pero sobre todo a aquel de quien proviene todo.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Un elemento identificado por su número atómico Z puede tener varios isótopos, es decir, átomos que tienen el mismo número de protones pero diferente número de neutrones. En la corteza terrestre cada isótopo de un elemento tiene una abundancia relativa fija. Por ejemplo el ^{35}Cl y el ^{37}Cl tienen abundancias 75.53% y 24.47% respectivamente. En cambio el 100% del aluminio es ^{27}Al .

Los isótopos de un elemento pueden ser radiactivos los cuales cambian su estructura emitiendo radiación γ y/o partículas α , β^- ó β^+ y tienen una duración dada. Por ejemplo el uranio tiene tres isótopos: ^{234}U , ^{235}U y ^{238}U todos ellos radiactivos, con abundancias 0.0057%, 0.72% y 99.27% respectivamente.

En el caso del carbono, la base de los compuestos orgánicos, tiene tres isótopos: ^{12}C , ^{13}C y ^{14}C ; los dos primeros son estables, con abundancias relativas de 98.89% y 1.11%, respectivamente, mientras que el ^{14}C es radiactivo y existe en muy pequeñas cantidades en la tierra pues hay 1 isótopo de ^{14}C por cada 10^{12} isótopos de ^{12}C que existen. El ^{14}C es formado por la colisión entre neutrones provenientes de la radiación cósmica y el nitrógeno de la atmósfera superior y se desintegra como sigue: $^{14}\text{C} \longrightarrow ^{14}\text{N} + \beta^- + \bar{\nu} + Q$, donde $\bar{\nu}$ es un antineutrino y Q energía. Se sabe que el 78% del aire es ^{14}N lo cual es un importante punto de cuidado en la realización del experimento.

El fechamiento por medio del ^{14}C es un método para determinar la edad de objetos arqueológicos orgánicos, ello es posible al determinar la abundancia del isótopo ^{14}C que se encuentra en una muestra extraída del resto arqueológico y compararla con la de ^{12}C , forma estable del carbono,

para determinar la cantidad de radiocarbono que se ha desintegrado y así datar la muestra.

El ^{14}C es una herramienta útil para el fechamiento por tres razones: ser radiactivo (Vida Media de 5730 años), concentración en la atmósfera constante por muchos siglos y estar presente en todo organismo vivo.

El ^{14}C al estar presente en el aire es absorbido por los vegetales durante el proceso de fotosíntesis (proceso en el cual absorben CO_2 y emiten O_2) luego, estos vegetales que al ser ingeridos en la cadena alimenticia transfieren el ^{14}C a los demás animales, manteniéndose así en los tres sistemas (atmósfera, vegetales y animales) con la misma concentración. Al terminar el ciclo de vida de un organismo (vegetal ó animal) se interrumpe este proceso de absorción y el ^{14}C existente en el organismo decae sin ser reemplazado.

Hasta 1980 el fechamiento se realizaba midiendo la actividad del ^{14}C haciendo uso de contadores de gas lo cual demanda una gran cantidad de la muestra (~10g) motivo por el cual quedaban excluidas gran cantidad de objetos de origen arqueológico, geológico y de ciencias de la atmósfera; además el tiempo para inferir la antigüedad de la muestra requería medir la actividad de 1 a 4 días. Una técnica alternativa surgió en la década de los 80's, cuando se demostró que los átomos de ^{14}C podían ser detectados con un espectrómetro de masas *asociado* a un acelerador de partículas. Con la llegada de la técnica de la espectrometría de masas con aceleradores (AMS siglas en inglés de Accelerator Mass Spectrometry) en lugar de medir la actividad del ^{14}C ahora los átomos se detectan y se cuentan uno a uno hasta una concentración 1 átomo en 10^{15} . Al comparar la concentración de ^{14}C en la muestra orgánica con la concentración en muestras recientes es posible el fechamiento.

La preparación de muestras para la determinación de ^{14}C por espectrometría de masas con aceleradores involucra la separación del carbono de la matriz, la eliminación de las impurezas y la conversión de este carbono primero a CO_2 y luego a una forma sólida de alta pureza,

como el grafito, ya que ésta es la forma más conveniente para introducirse a un acelerador.

En el presente trabajo se desarrollan los protocolos asociados a la preparación de muestras orgánicas y al montaje experimental que nos permitan llevar a cabo medidas precisas de la abundancia de dicho isótopo, y se insertan en el marco del proyecto: “Desarrollo y aplicación de técnicas analíticas basadas en aceleradores de partículas”. Este proyecto, realizado por investigadores del Instituto de Física de la UNAM, contempla el desarrollo de la técnica de espectrometría de masas en el laboratorio del acelerador Peletrón del IFUNAM. La primera aplicación de la técnica sería la determinación de la concentración de ^{14}C en muestras arqueológicas de origen orgánico, para su fechamiento. Este trabajo se desarrolló teniendo en cuenta los siguientes objetivos.

OBJETIVOS

- a) Desarrollar una línea de combustión y grafitización de muestras orgánicas para el análisis de ^{14}C .
- b) Evaluar las condiciones experimentales de funcionamiento del separador isotópico asociado al acelerador Peletrón para llevar a cabo las mediciones de la abundancia de ^{14}C .

CAPÍTULO 2

ANÁLISIS DE ^{14}C CON LA TÉCNICA AMS

2.1 Preparación de muestras para el análisis por carbono 14

Para el fechamiento con ^{14}C de material arqueológico, la preparación de las muestras es crucial. Las muestras, que pueden ser huesos, madera, carbón vegetal, sedimentos, conchas etc., deben ser sometidas a una rigurosa limpieza. El carbono contenido en ellas es extraído y convertido primero a CO_2 y después en grafito. El grafito obtenido es entonces introducido en un cátodo de Aluminio o de Cobre y prensado. Un cátodo típico contiene entre 0.5 a 1mg de grafito contra los 10g que se necesitan haciendo uso de contadores de gas.

2.2 Espectrometría de masas con aceleradores (AMS)

La espectrometría de masas con aceleradores es una técnica ultrasensible para el análisis isotópico en la cual átomos extraídos de una muestra son ionizados, acelerados a altas energías (6-10MeV), separados de acuerdo a su momentum, carga y energía que finalmente son contabilizados de acuerdo a su número atómico y masa.

La principal diferencia entre la espectrometría de masas con aceleradores y la espectrometría de masas (MS por las siglas en inglés de Mass Spectrometry) convencional yace en la energía con la cual los iones son acelerados. En MS, las energías son de miles de electrónvolts (keV), en cambio en AMS las energías son de millones de electrónvolts (MeV) lo cual se logra mediante el uso de aceleradores originalmente diseñados para investigación en física nuclear. Una consecuencia del uso de altas

energías es la posibilidad de distinguir entre átomos y moléculas que tienen la masas parecidas. Por ejemplo, en la detección del ^{14}C entre los principales contaminantes están las moléculas ^{13}CH , $^{12}\text{CH}_2$ y, en menor medida de ^{14}N , los cuales al tener la misma masa atómica del ^{14}C no son detenidas en el espectrómetro de masas sin embargo son eliminadas al usar altas energías. Esto permite la medición del isótopo a concentraciones tan bajas como 1 en 10^{15} átomos, un factor 10^5 veces mejor que en espectrometría de masas convencional. Más aún, esta sensibilidad puede ser lograda para muestras de 1mg o menos, siendo el costo y la complejidad los principales obstáculos de la técnica.

2.3 Descripción del acelerador Peletrón del IFUNAM

El acelerador de partículas es un dispositivo que utiliza campos eléctricos y magnéticos para guiar y acelerar un haz de partículas cargadas a alta velocidad. El IFUNAM cuenta con un acelerador Peletrón 9SDH-2 en tandem, figura 2.1, el cual alcanza un potencial de hasta 3 Megavolts (MV) en la terminal de alto voltaje siendo sus principales ventajas las siguientes:

- Amplia disponibilidad. Múltiples aceleradores que han sido contruidos para experimentos en física nuclear se han modificado para realizar AMS. Además actualmente existen en el mercado aceleradores específicamente diseñados para AMS.
- Versatilidad. El acelerador tandem puede acelerar diferentes iones con una mínima carga en la configuración de equipo auxiliar.
- Alta precisión. La estabilidad y control del haz han sido perfeccionados dando a los tandem una precisión difícilmente lograda en anteriores aceleradores.

El esquema del acelerador Peletrón 9SDH-2 se muestra en la figura 2.1, enumerando sus respectivos componentes y a continuación se hace una breve descripción de la función específica de cada una de las partes.

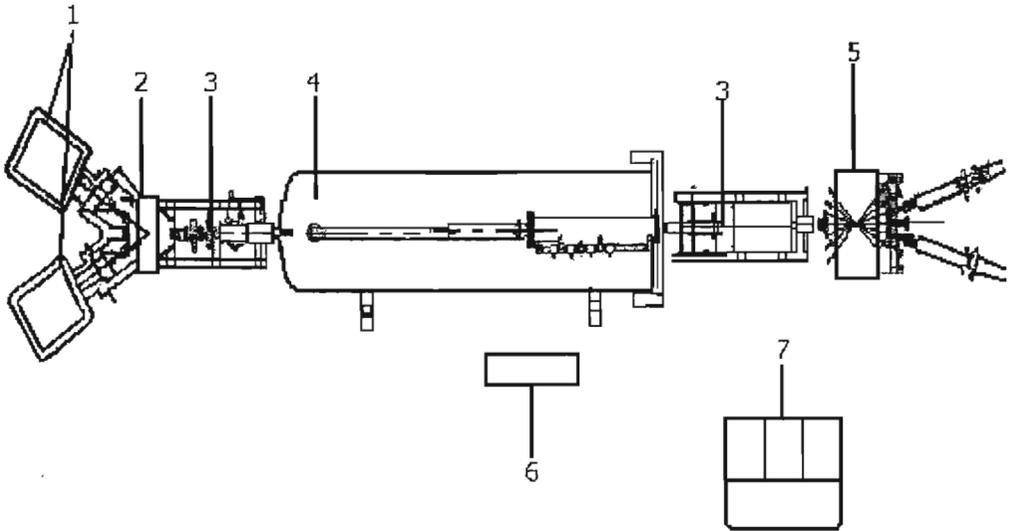


Figura 2.1 Esquema del Acelerador Peletrón

- Una fuente de iones (1)
- Imán inyector (2)
- Cuádruplo magnético (3)
- El tanque con el sistema de carga y de aceleración de iones (4)
- Imán selector (5)
- Fuente de alto voltaje (6)
- Consola (7)

En la determinación del ^{14}C , el cátodo sólido que contiene al grafito se coloca en la fuente de iones. En esta fuente se produce cesio ionizado (Cs^+) el cual extrae por medio de erosión (sputtering) los iones de carbono; los iones de carbón con carga negativa son atraídos hacia el ánodo de la fuente de iones generándose así el haz de átomos de requerido. Al salir los átomos ionizados de carbono de la fuente de iones, entran a un campo magnético uniforme de intensidad B cuya dirección es vertical, ortogonal por lo tanto a la trayectoria de los iones. Los iones tienen una energía de 50keV , dada por la expresión:

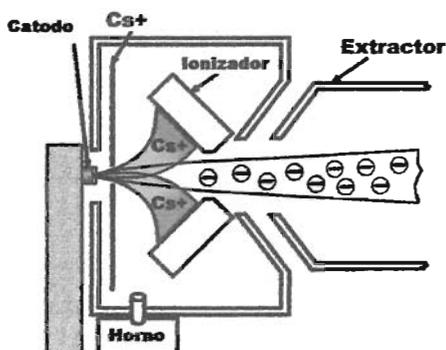


Figura 2.2 Funcionamiento de una fuente de iones

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.1)$$

entonces las velocidades de ^{12}C , ^{13}C y ^{14}C están dadas por:

$$v_{12} = \sqrt{\frac{2(50\text{keV})}{12uma}} \quad v_{13} = \sqrt{\frac{2(50\text{keV})}{13uma}} \quad v_{14} = \sqrt{\frac{2(50\text{keV})}{14uma}} \quad (2.2)$$

Al entrar los isótopos de carbón ionizados en la región del campo magnético los iones sienten una fuerza, la fuerza de Lorentz, que igualándola con la fuerza centrípeta podemos obtener el radio de la trayectoria del ^{14}C y solo permitir el paso de este

$$F_L = qvB = m \left(\frac{v_i^2}{R} \right) \quad i = 12, 13, 14 \quad (2.3)$$

donde m es la masa del ion. De esta manera el radio de la órbita circular queda dado por

$$R = \frac{mv}{Bq} \quad (2.4)$$

Una vez seleccionado el isótopo pasa directamente al tanque que contiene el sistema de carga y de aceleración de iones el cual se muestra en la figura 2.3.

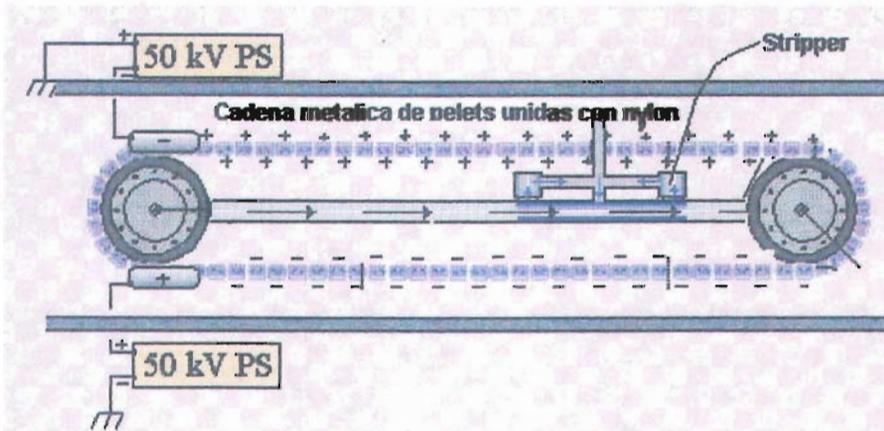


Figura 2.3 Sistema aceleración e intercambio de carga de iones

En esta sección los iones entran con una energía de 50keV y al ser atraídos por la terminal de alto voltaje (que para ^{14}C se fija en 2 MV) son acelerados. Luego, al colisionar con el gas stripper, que se encuentra en medio del tandem, todas aquellas moléculas existentes en el haz, se desintegran y las partículas de ^{14}C se ionizan 1 vez, otras 2 veces, ..., y otras hasta 6 veces. Estos iones, ahora con carga positiva múltiple, son acelerados aún más por el mismo potencial positivo del Peletrón que ahora los repele abandonando el acelerador con una energía dada por la expresión:

$$E \text{ (MeV)} = V_T(1+q) + V_{fi} \quad (2.5)$$

donde V_T es el voltaje de la terminal que se fija en 1.7375MV, q es la carga neta del isótopo ionizado y V_{fi} es el voltaje aplicado a los isótopos en la fuente de iones. Luego de que los iones abandonan el Peletrón son

separados por el imán selector de 45° , por masa y estado de carga y son dirigidos hacia la línea del separador isotópico.

2.4 Descripción del Separador Isotópico asociado al Peletrón

El esquema el separador isotópico, así como sus componentes se muestran en la figura 2.4.

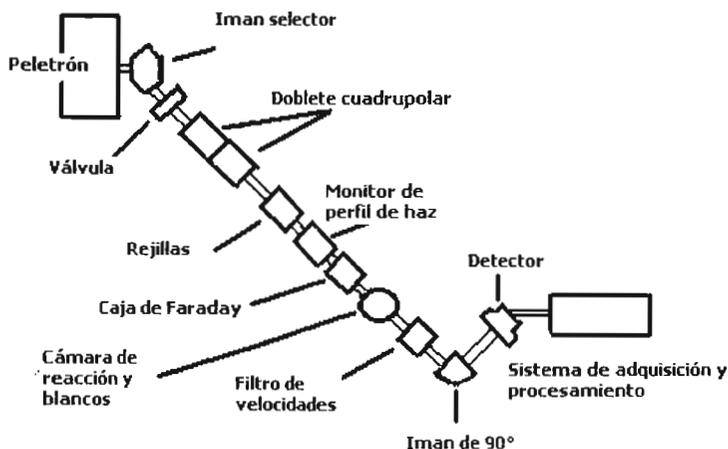


Figura 2.4 Línea de 45° . Separador isotópico del IFUNAM.

En el separador isotópico se selecciona la trayectoria en la cual están los átomos de carbono que tienen una masa de 14uma , que son los isótopos de ^{14}C . Sólo se dejan pasar aquellos iones con estado de carga $+2q$, ya que las moléculas de hidrocarburos no son estables en este estado de carga y por lo tanto son eliminadas. Los iones pasan por el doblete cuadrupolar, donde son enfocados, y después por una película de carbón intercambiadora de carga (stripper) que se encuentra en la cámara de reacción, aquí se producen nuevamente iones con distintos estados de carga, siendo la $5q+$ la de mayor abundancia. Estos iones se introducen al filtro de velocidades (ExB) y al imán de 90° , lo que permite escoger la

trayectoria correspondiente a los iones de masa 14 para su identificación (Z, M, E) y conteo en un detector de barrera superficial.

2.5 Conteo del ^{14}C usando el acelerador Peletrón

El método que proponemos para el laboratorio del Peletrón es el secuencial. Este método consiste en medir la masa 14 durante un período de tiempo y luego las masas 13 y 12. Se repite el procedimiento varias veces para conseguir la mejor precisión. Posteriormente, se reemplaza la muestra por un patrón y se realizan las mismas mediciones. Para que lo anterior sea posible es necesario controlar de manera precisa los valores de los campos eléctricos y magnéticos del separador isotópico para lo cual se ha desarrollado un sistema de medición y control automático de todos sus elementos mediante interfaces manejadas por computadora. A fin de lograr que la fuente de iones se mantenga en el mismo estado antes y después del cambio, sería deseable contar con una fuente de iones múltiple, pero en la actualidad solo se cuenta con una fuente de un solo cátodo.

En el laboratorio del Peletrón del IFUNAM, la eficiencia total de transmisión desde la fuente de iones hasta el detector de ^{14}C , es superior al 1%, tomando el caso menos favorable: De esta manera la concentración de ^{14}C puede determinarse con precisión estadística mejor del 1% en 3h.

2.6 Determinación de la edad

En los últimos años han sido desarrollados procedimientos y convenciones para el cálculo y el reporte de fechamiento por ^{14}C . Términos como la “Vida media de Libby” y la “Vida promedio de Libby”, que se explican más adelante, son muestra de ello. Sin embargo, con el objeto de aclarar su origen, a continuación se describen los términos a partir de los cuales surgieron. Si N representa el número de átomos en la muestra en un tiempo dado y dN representa el número de desintegraciones durante un intervalo de tiempo dt entonces

$$\text{Probabilidad de desintegración} = -\frac{dN}{N} \quad (2.6)$$

con lo cual la probabilidad de desintegración por unidad de tiempo es

$$\lambda = -\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} = \text{constante de desintegración} \quad (2.7)$$

que tiene un valor característico para cada elemento radiactivo. La ecuación anterior se puede escribir de una forma ligeramente diferente: Existiendo N_0 átomos en el tiempo $t = 0$, entonces

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = \int_{t=0}^t -\lambda dt \quad (2.8)$$

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t \quad (2.9)$$

que puede tomar la forma exponencial

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.10)$$

Despejando t , se obtiene entonces la **edad ó antigüedad** de una muestra cualquiera, dada por la expresión:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{N_0}{N} \right) = 8267 \ln \left(\frac{N_0}{N} \right) \quad (2.11)$$

$$\text{donde } \frac{1}{\lambda} = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} = \frac{5730 \text{ años}}{\ln 2} = 8267 \text{ años para el } ^{14}\text{C} \quad (2.12)$$

tal que $T_{1/2}$ es la "Vida media" y se le define como el tiempo transcurrido en el cual el número de átomos disminuye a la mitad del

número inicial; para ^{14}C , $T_{1/2} = 5730$ años, en tanto que a la fracción $1/\lambda$ se le denomina “vida promedio” que es el tiempo promedio que tarda uno de los núcleos en desintegrarse y se le denota por la letra griega τ .

Cuando la ecuación (2.10) se multiplica por λ , se convierte en

$$\lambda N = \lambda N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.13)$$

La actividad A de una muestra se define por $A = \lambda N$ desintegraciones/segundo que representa la razón a la cual ocurren las desintegraciones de los núcleos. Cuando la ecuación (2.10) se multiplica por λ , se convierte en

$$\lambda N = \lambda N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.14)$$

donde $\lambda N_0 = A_0$ es la actividad inicial, y $\lambda N = A$ es la actividad en el tiempo t . Esto da para la actividad

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (2.15)$$

y

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = 8267 \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) \quad (2.16)$$

Para la obtención de un fechamiento preciso es necesario tomar en cuenta los siguientes factores, mismos que se explicarán a continuación:

1. Valor de A_0
2. Uso de la “Vida media de Libby”
3. Normalización de la muestra por fraccionamiento isotópico y
4. Contaminación de la muestra con carbono reciente

1. Valor de A_0

Típicamente la concentración del ^{14}C es de 1 en 1012 átomos de ^{12}C , sin embargo, debido a factores como lo son erupciones volcánicas, pruebas de armas nucleares, residuos de la industria nuclear, quema de combustibles fósiles, etc., la concentración de ^{14}C tiene ligeras variaciones dependiendo del lugar en el que nos encontremos. Esto tiene como consecuencia un valor diferente para A_0 (la actividad inicial del ^{14}C) es decir, que a mayor concentración de ^{14}C mayor actividad inicial y viceversa. Por ello fue necesario fijar el valor de A_0 del ^{14}C y se adoptó como patrón internacional el valor de la actividad inicial del ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) que también contiene ^{14}C y para el cual se encontró que $A_{\text{madera de 1950}} = (0.95)A_{\text{ácido oxálico}}$. A esta actividad inicial, " A_0 ", en el ácido oxálico se le denomina la "actividad de una muestra moderna". Así, al encontrar por ^{14}C la edad de una muestra cualquiera usando A_0 del ácido oxálico habrá que sumarle el tiempo transcurrido de 1950 al momento en que se hace el fechamiento.

2. Uso de valores de Vida media de Libby

Para la determinación del valor de λ se toma el logaritmo natural de la ecuación (2.17) se cumple que

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

lo cual da

$$\ln A = \ln A_0 - \lambda t \quad (2.18)$$

Cuando se grafica $\ln A$ vs t se obtiene una línea recta cuya pendiente es igual a $-\lambda$, valor que en 1950 Libby estimó en

$$\lambda = 1.24 \times 10^{-4} \text{ desintegraciones / segundo}$$

y por lo tanto su vida media y vida promedio tienen un valor de

$$T_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 5568 \text{ años} \quad (2.19)$$

$$\tau = 1 / \lambda = 8033 \text{ años} \quad (2.20)$$

Estos valores son los que en la práctica en la actualidad se siguen usando al determinar la edad de una muestra, por lo cual tal edad recibe el nombre de “Edad convencional”. Cabe mencionar que las mediciones mas recientes de $T_{1/2}$ y τ arrojan un valor de 5730 años y 8267 años respectivamente. [Tuniz et al., 1998]. Entonces, la edad (en años, antes de 1950), está dada por la expresión:

$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln F = -\frac{5568}{\ln 2} \ln \left[\frac{A_{SN}}{A_{ON}} \right] = -8033 \ln \left[\frac{A_{SN}}{A_{ON}} \right] \quad \text{i.e.,}$$

$$t = -8033 \ln \left[\frac{A_{SN}}{A_{ON}} \right] \quad (2.21)$$

tal que

- A_{SN}/A_{ON} , que con frecuencia se le denota con la letra F, denota la fracción del carbono moderno en la muestra S
- A_{SN} es la actividad de la muestra normalizada a -25‰, por fraccionamiento isotópico y su valor está dado por la expresión

$$A_{SN} = A_S \left(\frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta_{Sm}}{1000}} \right) \quad (2.22)$$

- A_{ON} es la actividad de la muestra patrón (ácido oxálico) normalizada, a -25‰, por fraccionamiento isotópico, y cuyo valor está dado por la expresión

$$A_{ON} = A_{ST} \left(\frac{1 - \frac{\delta_{ST}}{1000}}{1 + \frac{\delta_{STm}}{1000}} \right)^2 \quad (2.23)$$

donde A_S y A_{ST} son la actividad de la muestra a fechar y la actividad de la muestra patrón respectivamente, δ_{Sm} y δ_{STm} son los valores de $\delta^{13}\text{C}$ para la muestra y el patrón (ácido oxálico) respectivamente, expresados en partes por mil (‰) y cuyos valores están dados por:

$$\delta_{Sm} = 1000 \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{muestra}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} - 1 \right] \quad \delta_{STm} = 1000 \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{ac oxálico}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} - 1 \right] \quad (2.24)$$

donde $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{muestra}}$ y $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{ac oxálico}}$ son las mediciones obtenidas por espectrometría de masas convencional, y δ_{ST} es la concentración del ^{13}C en la muestra patrón de la belemnita.

Sustituyendo las cantidades medidas por AMS la expresión anterior queda de la forma:

$$F = \left[\frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{muestra}}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STN}}} \right] \quad (2.25)$$

quedando la expresión para el cálculo de la edad en años antes de 1959) como

$$t = -8033 \ln \left[\frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{muestra}}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STN}}} \right] \quad (2.26)$$

3. Normalización de la muestra por fraccionamiento isotópico

La normalización por fraccionamiento isotópico se refiere a una corrección hecha a la muestra y al patrón (ácido oxálico) pues muy generalmente estos difieren en la concentración de ^{13}C lo cual, de no ser considerado, da lugar a un fechamiento erróneo. Al hacerse la normalización por fraccionamiento isotópico lo que se logra es el igualar la concentración de ^{13}C en patrón y muestra. En la tabla 2.1 se muestran los valores característicos de concentración de ^{13}C para diferentes sustancias

Valores Característicos de $\delta\text{C-13}$		
Muestra	^{13}C	Corrección de edad
Bicarbonato marino	1.05	430
Carbonato marino	0	410
Patrón PDB	0	0
Carbonato de suelo	-2.1	325
Speleotem	-5	275
CO_2 atmosférico	-6.2	260
Apatita (hueso) C-4	-7.1	245
Granos, semillas	-8.1	245
Patrón de Acido Oxálico	-17.1	0
Colágeno de hueso	-19.4	80
Carbón	-20.1	30
Madera Reciente	-24.1	0
Turba, humus	-27.1	-15

Tabla 2.1. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ de algunos objetos.

Fuente: Stuiver, M y Polach, H.A., Radiocarbon, 19, 355(1977).

Esta variación en la concentración de ^{13}C generalmente se debe a las diferentes condiciones físicas y químicas a las que han sido expuestas las diferentes sustancias. Por sí sólo, el ambiente produce un valor característico de $\delta^{13}\text{C}$ a las diferentes sustancias como se muestra en la tabla 1, además, también, durante la grafitización y el procedimiento de medición puede ser modificada la concentración de ^{13}C .

4. Contaminación de la muestra con carbono reciente

La principal forma de contaminación es la introducción de carbono actual a la muestra durante la conversión de CO_2 a grafito. Donahue et al. 1990 reportaron que una cantidad de carbono moderno equivalente a $(3.5 \pm 1.2)\mu\text{g}$ es introducida durante la conversión a grafito independientemente del tamaño de la muestra procesada. Por lo tanto la corrección necesaria está dada por

$$F = (1+f)F_m - f \quad (2.27)$$

donde

- F_m es la fracción de carbono moderno de la muestra
- $f = M_c/M$ tal que
 - $M_c = 3.5 \pm 1.2\mu\text{g}$
 - $M(\text{Mg.})$ es la masa de la muestra procesada.

Brown y Southon (1996) demostraron que la corrección propuesta por Donahue es correcta, siempre y cuando la masa de la muestra y el estándar no difieran.

CAPÍTULO 3

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UNA LÍNEA DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS

3.1 Diseño de la línea y métodos para obtener grafito

Debido a que la mayoría de los métodos empleados para el análisis de ^{14}C con AMS involucra la conversión del carbono de la muestra a CO_2 y luego a carbón en forma de grafito se hace necesario un mecanismo que nos permita el manejo del carbono por las diferentes estados en que se encuentra hasta que se le obtiene en forma de grafito, por lo cual tal mecanismo debieran tener las siguientes características:

- Posibilidad de transportar la muestra de un área de proceso a las siguientes con la menor contaminación y/o fuga posible, dado que las muestras generalmente son muy pequeñas
- Tener la función de hacer mezclas con gases catalizadores
- Hacer vacío a los recipientes que contienen al carbono en alguno de sus estados de agregación
- Extracción de gases de la muestra procesada que sean no útiles en la obtención del grafito

Un mecanismo que nos permite estos objetivos y otros mas es una línea de vacío en la cual estén incorporadas los dispositivos que nos permitan la manipulación de la muestra en sus diferentes etapas.

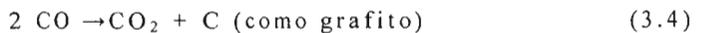
Además, el diseño del sistema se basó en líneas construidas previamente en el IFUNAM, en publicaciones de otros laboratorios (Romano y Petrazzu, 1995, Vogel et al., 1987, Donahue D., 1994) y en la experiencia del personal del IFUNAM. Algunos de los elementos del sistema, electrónica de automatización, mesa, malla, etc. fueron

construidos en los Talleres Mecánico y de Electrónica del IFUNAM. La conversión del CO_2 a grafito es la etapa en la que se ocupa principalmente la línea, conversión que se puede hacer de varias formas que se describen brevemente a continuación:

- 1) Usando Fe como catalizador e hidrógeno como reductor (Vogel et al. (1984)). Ésta es una de las formas más comunes. El CO_2 se introduce en una línea de vacío donde es reducido a grafito con H_2 a 500-800 °C usando Fe como catalizador. La grafitización toma de 6-7 horas. Las reacciones físico-químicas que ocurren durante este proceso son las siguientes:

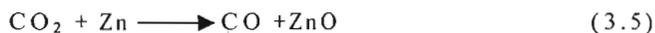


- 2) Usando Co como catalizador e hidrógeno como reductor, (Vogel et al., 1984). El cobalto usado como catalizador ofrece la ventaja de adsorber más pobremente el carbono, lo que reduce la posibilidad de contaminarse y por lo tanto las corrientes producidas por la fuente de iones en el acelerador producen menos ruido cuando el grafito se ha obtenido por este método.
- 3) Usando Zn como reductor y Fe como catalizador (Slota et al., 1987). El hidrógeno puede sustituirse por Zn y la reacción de grafitización sería la siguiente:



Sin embargo los tiempos requeridos para que la reacción se complete son de 10-12 horas.

4) Descarga eléctrica para reducir el CO_2 (Andree et al., 1992). El grafito se produce de acuerdo a la siguiente reacción:



3.2 Características de la línea

Dados los requerimientos especificados anteriormente la línea resultante tiene las siguientes propiedades:

- Capacidad para procesar de 1 a 5 muestras simultáneamente
- Posibilidad de evaluación de distintos métodos de grafitización. Por ejemplo intercambiando catalizadores (Fe y Co) y reductores (H_2 y Zn)
- Construida de Acero Inoxidable 304 para eliminar efectos de memoria
- Sistema de bombeo compuesto por dos unidades, una bomba mecánica y otra de difusión para no contaminar las muestras durante el proceso con aire existente en la muestra o de cualquier otra fuente
- Aislamiento con válvulas para cada elemento de la línea para excretar los gases residuales sin afectar otros contenidos en la línea.
- Poder realizar los procesos en un ambiente de seguridad
- Sistema de automatización para controlar los procesos en la línea desde una computadora
- Dado este sistema de automatización el procedimiento se realiza con una mayor eficacia y rapidez

Los procesos de combustión y grafitización se hacen en la misma línea dado que ello proporciona algunas ventajas entre las que se destacan: evitar contaminar las muestras al transportarlas, un rápido

manejo de los gases en la línea y la implementación de un solo sistema de bombeo.

Para las reacciones (combustión y grafitización) se usarán tubos de vidrio vycor y/o cuarzo ya que se queda con el vapor de agua y desecha el CO₂. Además, su fragilidad es necesaria para sellar y liberar el gas al vacío. Algunas partes son de vidrio refractario ó cuarzo. Se evitó el uso de grasa para minimizar la contaminación. El sistema tiene capacidad para la introducción de 2 muestras simultáneamente, tratamiento de 5 muestras a la vez y evacuación de 2. Un esquema de la línea se muestra en la figura 3.1

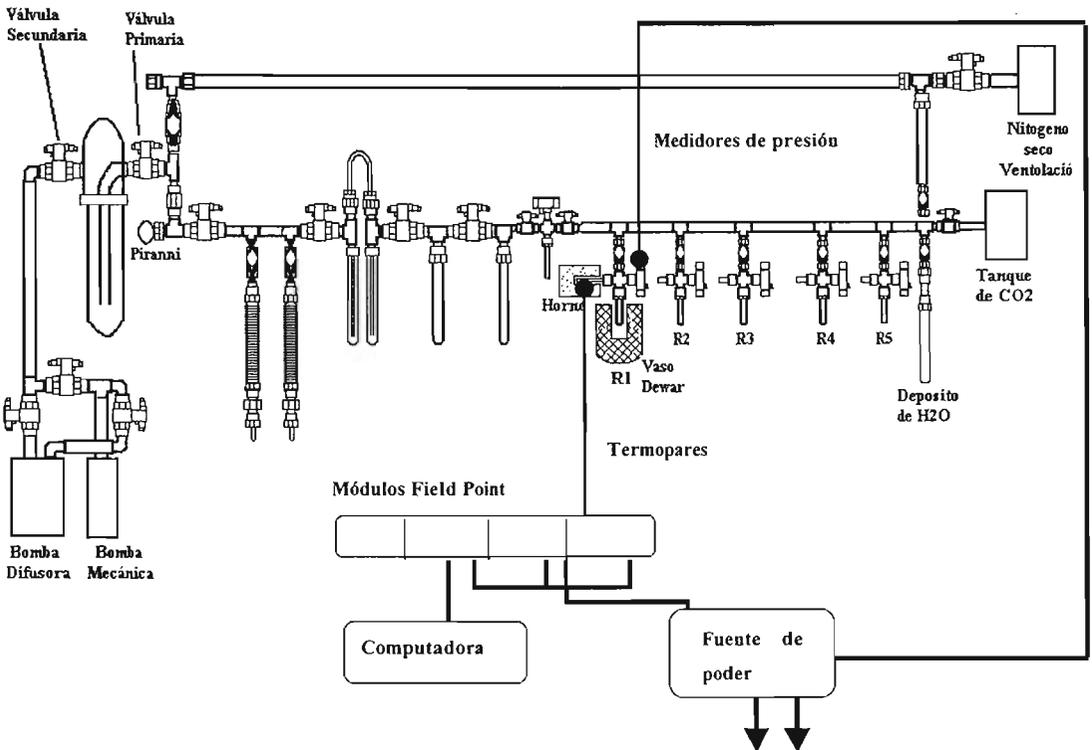


Figura 3.1 Línea para Combustión y Grafitización con sistema de vacío y sistema de automatización. En el reaccionador 1 (R1) se muestran los elementos requeridos en cada uno para la obtención del grafito.

3.3 Línea de vacío

La línea de vacío construida se muestra en la figura 3.2 sus dimensiones son de 2.05m de largo por 0.60m de alto. El material empleado para las tuberías y válvulas en nuestra línea es acero inoxidable tipo 304 debido a que no es corrosivo, resiste más los esfuerzos de las presiones, facilita su modificación posterior y no es fácilmente permeable en el máximo vacío requerido en la línea (10^{-8} Torr).



Figura 3.2 Fotografía de línea de vacío

Algunas partes de los sistemas de vacío tales como tubos, reductores y otras partes de acero inoxidable recibieron un tratamiento de limpieza del sistema, como a continuación se describe: Se pule la superficie con un abrasivo fino y se limpia la superficie con una solución de ácido nítrico al 10% y ácido fluorhídrico al 2% hasta eliminar todas las trazas, después se lavan con agua limpia para así eliminar rasguños y manchas de calentamiento; después se colocan en ácido sulfúrico 90g/l a una temperatura de 85°C y luego en ácido clorhídrico a 55-60°C para quitar y limpiar depósitos secos que pueden actuar como sitios para la corrosión.

Enseguida, los componentes se lavan en agua destilada para eliminar cualquier resto de ácidos y finalmente se ponen al ultrasonido por cinco minutos para eliminar cualquier rastro de óxido. Las trampas, válvulas, y demás componentes se comprueban contra fugas, quedando a punto para su instalación final. Para las uniones vidrio metal de las trampas y los tubos se usó la resina epoxi para que las uniones realizadas con estos materiales estuvieran exentas de fugas, se tomaron ciertas precauciones como limpieza de las partes a unir y calentamiento previo de los componentes, asegurándose que estuvieran lo suficientemente calientes para evitar la condensación del vapor de agua, y no tan calientes para evitar que el adhesivo se descompusiera.

La bomba difusora usa aceite de silicón para disminuir la presencia de carbono en el sistema. También se construyó el enrejado donde se soporta la línea de vacío para ello usamos tubular de $\frac{1}{2}$ " en el marco, y varilla coll-rolled de $\frac{1}{2}$ " de diámetro. Consta de un marco de tubular, tres barras horizontales y seis verticales para sostener la línea y la instrumentación necesaria. En tanto que las dimensiones de la mesa son 2.0m de largo por 0.80m de ancho.

3.4 Sistema de bombeo

La evacuación de la línea se obtiene haciendo uso de dos bombas, funcionando una a la vez. En la primera etapa, llamada prevacío, se hace uso de una bomba mecánica con capacidad de bombeo de $70\text{m}^3/\text{s}$ y con la cual se logra una presión de hasta $7.5 \times 10^{-5}\text{Torr}$; en la segunda etapa comienza a funcionar una bomba difusora con la cual se obtiene una presión de hasta $7.5 \times 10^{-8}\text{Torr}$. En la figura 3.3 se representa el esquema de un tipo común de bomba mecánica de aceite.

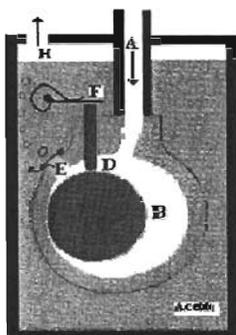


Figura 3.3 Bomba mecánica

El recipiente que se desea vaciar está unido al tubo A, que comunica directamente con el espacio designado por B. Cuando el cilindro excéntrico gira en la dirección indicada, el punto de contacto entre él y la pared interior del cilindro se mueve en el sentido de las agujas del reloj, atrapando así algo de aire en el espacio designado por E. La paleta deslizante D se mantiene en contacto con el cilindro giratorio por la presión de la varilla F. Cuando el aire en E es comprimido suficientemente para que su presión exceda un poco a la atmosférica, se abre la válvula G y las burbujas de aire atraviesan el aceite y salen por la abertura H de la parte superior. El cilindro gira por la acción de un pequeño motor eléctrico.

Para lograr presiones inferiores a 7.5×10^{-5} Torr se emplea una bomba difusora, cuyo esquema se muestra en la figura 3.4.

Las moléculas de aire provenientes del recipiente se difunden en el chorro. Las moléculas de aire que se difunden en el chorro son eliminadas por la bomba mecánica. El aceite se condensa sobre las paredes frías de la bomba y vuelve al recipiente del fondo.

El sistema de bombeo se conecta a la línea en la parte izquierda mediante una trampa (T4) criogénica de nitrógeno líquido (NL) para impedir que gases provenientes de las bombas se introduzcan a la línea y la contaminen. El vacío se mide en la línea y en la segunda un sensor de conductividad térmica tipo Piranni en la región de 10^{-1} a 10^{-3} Torr.

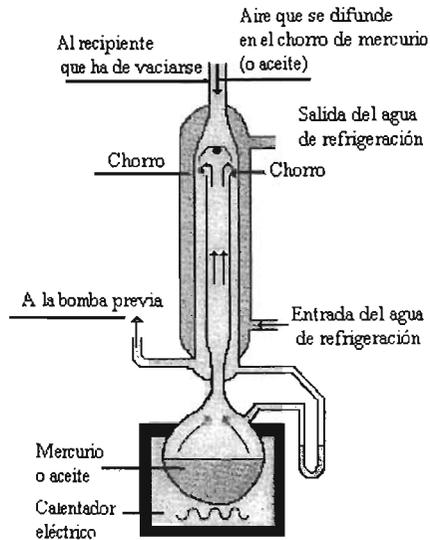


Figura 3.4 Bomba difusora.

3.5 Diseño y construcción de hornos

Los hornos son utilizados en el proceso de grafitización para elevar la temperatura de las muestras hasta 800°C durante varias horas. Las características a satisfacer por los hornos fueron las siguientes

- Temperatura controlable hasta 700°C durante 8 horas continuas.
- Forma cilíndrica con diámetro exterior no mayor a 11cm.
- Cámara interna en forma cilíndrica con diámetro de 3cm.
- Capacidad de funcionar con corriente alterna de 11A máximo.

Cada horno está compuesto de cinco capas aislantes térmicas. La primera capa es un tubo de cerámica de alúmina con un grosor de 4mm que soporta una temperatura máxima de 1300°C y la cual funciona como cámara interna del horno. La segunda capa está formada por una resistencia hecha de alambre khantal con resistencia eléctrica de $5\Omega/\text{m}$ y con una longitud de 7.3m. La tercera región esta formada por yeso piedra

el cual es un cemento refractario que envuelve a la resistencia y la fija al tubo central. La cuarta capa es de fibra de carbón que tiene un espesor de 2.5cm y que, además, cubre la sección inferior y superior del horno; esta última en forma de anillo. La quinta y última región es una superficie de papel aluminio con espesor de 0.5 mm que cubre al horno en las secciones lateral, inferior y superior, en esta última en forma de anillo. En la figura 3.5 se muestra la distribución de la temperatura en el interior del horno.

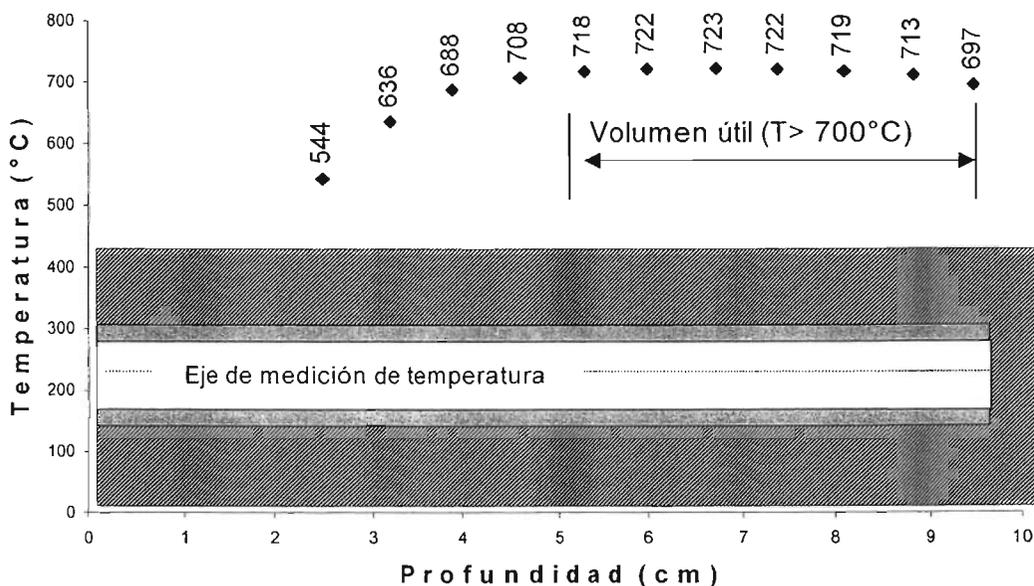


Figura 3.5 Distribución de Temperatura en el interior de horno (Morales Mendoza Francisco, 2002)

Para controlar la operación de los hornos se requirió de la construcción y calibración de un controlador de temperatura el cual está formado por cuatro circuitos: el integrador, el derivador, el proporcional y el DPI; estos circuitos nos permiten desplegar el valor de la temperatura que hay en el interior del horno haciendo uso de un termopar tipo K que se conecta al controlador. Este controlador electrónico también nos permite mantener la temperatura constante en el interior del horno, lo

cual es posible debido a que cuando el controlador registra una temperatura inferior a la del set point enciende el horno y cuando registra una temperatura mayor a la del set point lo apaga.

3.5 Automatización de la línea

Para una mayor eficiencia en el manejo de la línea de vacío se implementó un sistema de automatización cuyas funciones son mantener en constante medición, supervisión y control la temperatura de reacción, presión, voltaje, duración del proceso, encendido y apagado de cada uno de los cinco reaccionadores de la línea de vacío y de esta forma facilitar su manejo así como reducir los errores de naturaleza humana.

A continuación se enlistan los elementos principales de este sistema de automatización seguido por un descripción de algunos de ellos.

- El equipo de cómputo.
- Lenguaje de programación del LabVIEW.
- Sistema de Módulos de Red "FieldPoint"
- Transductores de presión.
- Transductores de temperatura.
- Fuente de Poder.

El lenguaje de programación conocido con el nombre de LabVIEW (Bitter, et al., 1990) es un lenguaje cuya naturaleza gráfica lo hace ideal para la prueba, medición, automatización, manejo de instrumentos de control, adquisición de datos y su posterior análisis, resultando, por lo tanto, ideal para la manipulación de la línea.

- En la figura 3.6 se muestra el Panel de Control desde donde se da el manejo de la línea y está compuesto por cuatro secciones principales. La primera, arriba, esta formada por el set point para cada uno de los cinco hornos así como por el registro, tanto en forma gráfica como numérica, de la

temperatura en tiempo real para cada uno de los hornos de los reaccionadores de la línea, ver figura 3.1. En la segunda sección, abajo, se registra la presión en cada uno de los transductores de presión, que también se encuentran en los reaccionadores. La tercera sección está formada por un cronometro ubicado en la esquina superior derecha el cual lleva un registro del tiempo requerido para alcanzar la presión fijada en el set Point. La cuarta y ultima sección consta solo de un interruptor de todo el proceso y se encuentra debajo del cronometro. Del puerto serial del equipo de cómputo sale una interface que lo conecta con los Módulos FieldPoint que fungen como Fuente de Poder de dispositivos de medición, controladores de señales y reinterpretores de las señales que le envían los instrumentos de medición y enviarlas al sistema de cómputo.

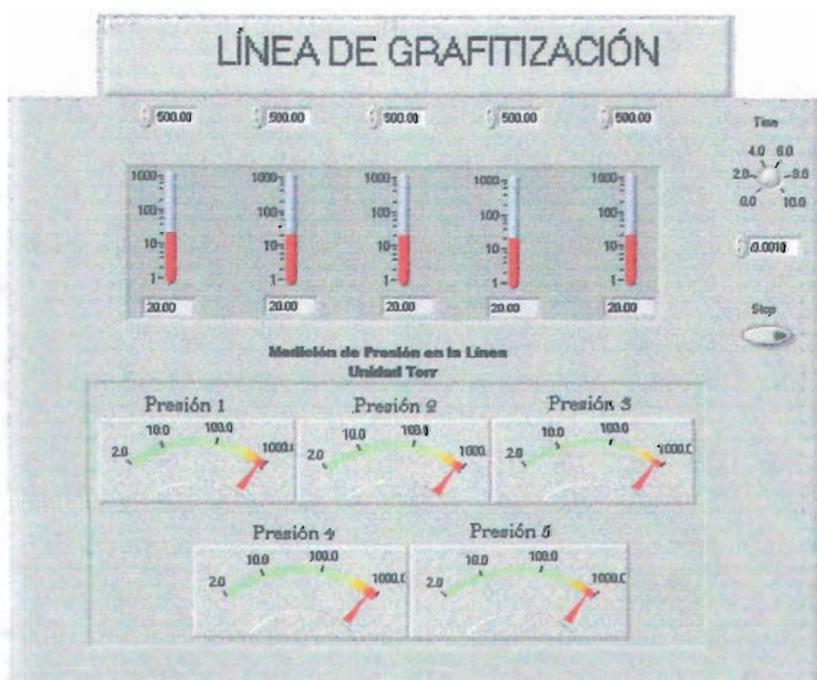


Figura 3.7 Panel de Control

- El sistema de módulos a utilizar se muestra en la figura 3.8. Estos módulos son la interfase entre la computadora y los aparatos de medición. El sistema usado consta de 4 módulos I/O. El primero, de izquierda a derecha, es un módulo de comunicación FP-1000, que a través del puerto RS232 se conecta a la PC enviando el conjunto de señales provenientes de los módulos FP-520-PWM, FP-TC-120 y FP-AI-110 (www.ni.com), los cuales controlan la forma de la señal de alimentación de corriente a los hornos, registran los valores de temperatura y los valores de presión, respectivamente.



Figura 3.8 Sistema de Módulos Field Point

- En la medición de la temperatura se utilizan termopares tipo K (chromel-alumel) cuyo rango de funcionamiento está dentro del intervalo $(-200, 750)^{\circ}\text{C}$ y el de los transductores de presión es de $(800, 10^{-8})\text{Torr}$, (Rayo López, 2001)

Una vez establecido el valor de la temperatura deseada (set point) el sistema mide la temperatura en la muestra, se calcula la diferencia entre el valor medido y el deseado y se actúa acorde a esta diferencia dentro de un lazo de control PID (Proporcional, Integral y Derivativo) y la señal de control generada es enviada a un circuito PWM (Pulse Width Modulation), señal que disminuye gradualmente a medida que la temperatura se acerca a la temperatura de set point. Una vez que se ha

alcanzado la temperatura deseada, la señal solo se activa para mantener constante la temperatura alcanzada de 550°C.

Al alcanzar la presión fijada en el set point, el sistema se apaga por completo y en esta etapa el estado de agregación del carbono de la muestra se mantiene sólido.

Un diagrama de las conexiones de la automatización de la línea se muestra en la figura 3.9

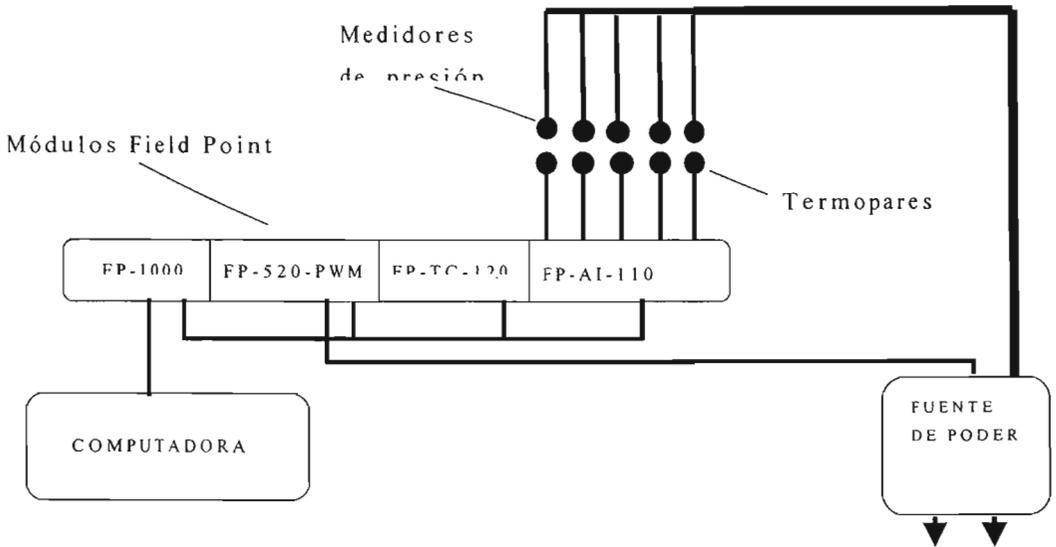


Figura 3.9 Diagrama de automatización de la línea de vacío.

CAPÍTULO 4

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Los principales pasos en la preparación de muestras son: Pretratamiento, Combustión y Grafitización.

4.1 Pretratamiento

Es el proceso usado para extraer de una muestra la porción de carbono que se analizará para el fechamiento. Es deseable que todo este carbono sea el carbono original; la extracción implica eliminar cualquier material orgánico que haya sido introducido posteriormente. El pretratamiento consiste en la limpieza mecánica y química (Mook, W.G., 1983). En la primera las muestras se examinan con un microscopio y se limpian en seco o se lavan. Finalmente la muestra se muele hasta obtener un polvo fino.

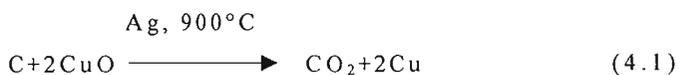
El pretratamiento químico implica el uso de solventes para solubilizar los componentes. Hay una serie de procedimientos convencionales que se llevan a cabo dependiendo del material que se trate.

- En el caso de ser carbón vegetal, plantas ó madera se utiliza un método denominado Ácido-Álcali-Ácido (AAA). En este método la muestra es calentada con una solución de HCl al 3.7 % por 20 minutos para quitar los carbonatos; enseguida, se lava con agua desionizada para obtener un pH neutro. Después de la neutralización, la muestra es atacada con la solución básica caliente de NaOH al 3.2% para solubilizar el ácido húmico.

- El tratamiento de NaOH produce dos fragmentos base, uno soluble y otro insoluble. El fragmento insoluble contiene la muestra sin el contaminante y es el componente fechable; el residuo soluble contiene los contaminantes del carbono (ácidos húmicos) y se separa de la solución mediante centrifugación. Finalmente se agregan gotas concentradas de HCl para asegurar que no haya contaminación. El procedimiento anteriormente descrito es igualmente aplicado a tierras, sedimentos y maderas;
- En el caso de ser textiles, dependiendo del estado de conservación, se limpia la muestra, se deshace en pequeñas fibras, se calienta en hexano, se filtra, se seca y el residuo es tratado con el método (AAA). En general se trata de eliminar grasas, tintes, etc.
- Cuando se trata de huesos, después de examinar la muestra, y limpiarla, el hueso se muele y se desmineraliza con 0.5M HCl para disolver los carbonatos. Se obtiene así la forma más burda del colágeno. El colágeno se enjuaga hasta obtener un pH neutro y convertirlo en gelatina en 0.01M HCl caliente en una atmósfera inerte. La gelatina se filtra y se seca (se liofiliza), (www.gns.cri.nz/rafter/samprep.htm)
- Para las conchas se hace uso de un breve ataque ácido para eliminar la parte superficial de manera que sea fechado solo el cuerpo compacto y sano de la concha.

4.2 Combustión

En el proceso de combustión la muestra obtenida del pretratamiento (limpia, seca y molida finamente) es convertida a CO₂. La producción de CO₂ procede vía la siguiente reacción:

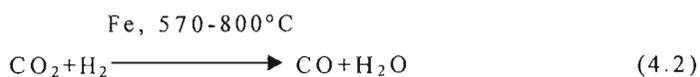


La muestra, de entre 1-5mg, se deposita en un tubo de cuarzo (o Vycor) de 6 ó 9mm de diámetro, junto con aprox. 1g de óxido cúprico en polvo y

100mg de plata (en polvo, alambre ó película) (Vogel, J. S. et al. 1987). Este se conecta a la línea en v1, ver figura 4.1, pero sin el rompedor, y se calienta a 300°C con cintas calefactoras o pistola de aire mientras se le hace vacío de 10^{-3} Torr, se han reportado 2 horas (Vogel, J.S. et al. 1987). Se sella con torcha y después se quema en mufla a 900°C por dos horas, obteniéndose de esta combustión CO, CO₂, vapor de agua y otros gases incondensables.

4.3 Grafitización

El paso final en el procesamiento de la muestra es la conversión de la muestra de CO₂ en grafito. Como se mencionó antes, los blancos de grafito permiten la obtención de corrientes altas y estables en la fuente de iones del acelerador. El CO₂ obtenido en la combustión será primero purificado (separándolo del vapor de agua y otros vapores) y medido, para luego ser transferido a los reaccionadores donde se lleva a cabo la conversión a grafito. La conversión en los reaccionadores se lleva a cabo en presencia de H₂ a 570-800°C y usando Fe ó Co como catalizador mediante las siguientes reacciones (Mc Nichol, et al., 1992):



4.3.1 Purificación del CO₂ obtenido de la combustión

Después de la combustión, el CO₂ es purificado en la línea de vacío. Esta purificación se describe a continuación:

- Una vez que el tubo regresa a la temperatura ambiente se conecta a la línea por el Sistema de Introducción de Muestras, figura 4.1, por ejemplo en el puerto P1.
- A continuación se abren al vacío v_1 y todas las válvulas que están horizontales excepto las V7 y V10. Cuando el vacío llega a 10^{-3} Torr se cierran todas las anteriores válvulas.
- A continuación se pone nitrógeno líquido (NL) en la trampa T1.

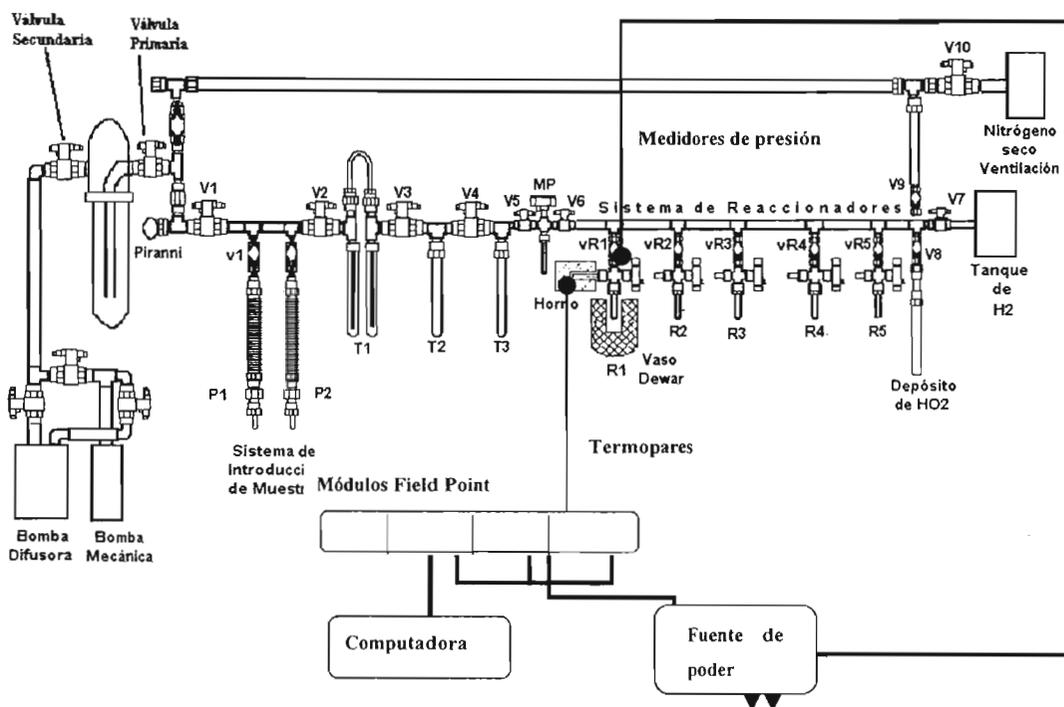


Figura 4.1 Línea de vacío

- Se procede luego a romper el tubo con el rompedor y a abrir v_1 y V_2 con lo cual los gases se transfieren a la Trampa 1 (T1) en donde queda atrapado el CO_2 y vapor de H_2O . Otros gases incondensables queda en el espacio entre P1 y T1.

- Después se cierra v1 y se abren V1 y V2 y se evacuan los gases incondensables hasta alcanzar nuevamente una presión de 10^{-3} Torr.
- Se cierra V2 y en T1 se cambia el NL por una mezcla de Etanol y hielo seco ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) (de esta forma se retiene el vapor de agua pero se deja escapar el CO_2).
- Se abren V3 y V4 y en la T2 se coloca NL para atrapar el CO_2 .
- Se cierran V3 y se quita la trampa de NL para dejar expandir el CO_2 en T2 y T3.
- Se cierra la V4 y el gas atrapado en la T2 se regresa a un tubo para el análisis de C^{13} y el gas atrapado en la T3 se usará para la grafitización y se procede a transferirlo al medidor de presión MP (de volumen conocido).

Se conserva una cantidad de CO_2 correspondiente a 0.3-0.4mmoles, de manera que la máxima cantidad de grafito que se puede obtener es cerca de 4mg. El resto se elimina, para no alargar el tiempo de grafitización. Una vez que el CO_2 ha sido purificado, se inicia el proceso de la grafitización.

4.3.2 Metodología de la grafitización

En la grafitización el CO_2 es reducido a grafito en presencia de H_2 y se realiza en el Sistema de Reaccionadores, figura 4.2, y toma de 6-7 horas.

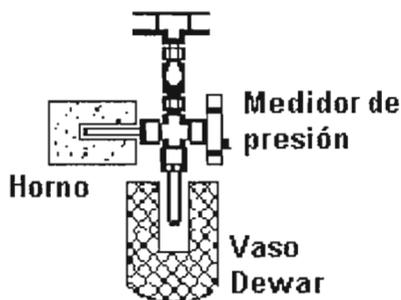


Figura 4.2 Reaccionador de grafitización.

Para realizar el proceso de la grafitización los pasos a seguir son los que a continuación se describen:

- Se coloca el Fe (200 mesh) (aprox. 2mg) en el tubo horizontal de cada reaccionador
- Se cierran todas las válvulas
- Se abre la válvula V9 y se evacua el reaccionador 1 mientras se calientan a aprox. 570 °C durante 20 minutos.
- Se cierra V9 y se introduce H₂ al reaccionador 1 abriendo V7 y vR1, a una presión de 525Torr. Se aíslan y se calientan a 570°C durante 15 minutos para reducir el Fe y otras impurezas.
- Se evacuan los reaccionadores, abriendo V9 y se dejan enfriar.
- Se procede a la purificación del CO₂ como se describió anteriormente.
- Cuando el CO₂ de la primera muestra se halla en MP, se coloca nitrógeno líquido en el primer reaccionador R1
- Se abren las válvulas V6 y vR1 y se transfiere el CO₂ del MP al primer reaccionador y se cierra vR1
- Este procedimiento se repite hasta tener el CO₂ atrapado en cada reaccionador.
- Después, por el lado derecho de la línea se introduce H₂ hasta alcanzar una presión de 525Torr y se abre la válvula vR1 del reaccionador para permitir entre al tubo donde se encuentra el CO₂.
- Se cierra la válvula del reaccionador y luego se evacua el H₂ de la línea.
- El CO₂ es calentado a temperatura ambiente para medir la presión inicial en el medidor de cada reaccionador.
- Finalmente, se introduce el tubo en el horno de nueva cuenta y se comienza a usar el sistema de automatización.
- Se encienden hornos y sensores de presión y cuando los hornos alcanzan la temperatura de grafitización deseada, 570°C, se comienzan a registrar las mediciones de presión. El agua que se produce en la reacción es condensada en el dedo frío (DF) del

reaccionador colocado en una mezcla de etanol- hielo seco en el Vaso Dewar.

- El calentamiento cesa cuando no se detecta un cambio en la presión o una vez que se ha calentado durante 6 ó 7 horas.

Para calcular el número de moles de CO_2 que serán grafitizados se realizan los pasos que a continuación se describen:

- Se checa que el primer reaccionador esté a 10^{-3} Torr y se le coloca nitrógeno líquido.
- Luego se transfiere el CO_2 que está en la T3 se transfiere al Medidor de Presión y se mide la presión.
- De esta presión, se calculan los moles de CO_2 que serán grafitizados mediante la fórmula $PV=nRT$ donde
 - P es la presión medida
 - Volumen donde se encuentra alojado el CO_2
 - R cte universal de los gases= $8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
 - T temperatura del medio ambiente
 - n numero de moles

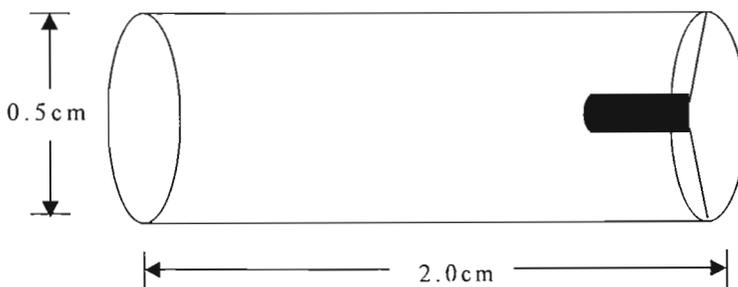


Figura 4.3 Imagen de Cátodo

El grafito formado durante la reacción se deposita directamente en el Fe. Finalmente, la mezcla Fe:grafito se prensa en un cátodo, que puede ser de

cobre ó aluminio, figura 4.3, y puede ser colocado en la fuente de iones de un acelerador.

CAPÍTULO 5

DETECCIÓN DE ^{14}C

5.1 Determinación de las fracciones $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ y $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ de una muestra de carbón

Es con la medición de la fracción $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ lo que hace posible la datación de una muestra orgánica por el método AMS tal y como nos lo indica la ecuación (2.25) desarrollada en el capítulo 2 y dada por la expresión

$$t = -8033 \ln \left[\frac{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{muestra}}}{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{STN}}} \right]$$

donde $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{STN}}$ es la fracción de una muestra patrón a partir de la cual podremos inferir la edad de la muestra. Sin embargo, en este caso mediremos tales fracciones para una muestra de carbón reciente debido a que es una muestra que contienen la mayor cantidad de ^{14}C posible y por lo tanto en la cual se espera obtener una mejor medición de tal isótopo.

En esta sección se describe un experimento, que consiste en la obtención de las fracciones $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de una muestra de grafito usando el método AMS.

5.2 Desarrollo

Para encontrar el valor de las fracciones $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ hacemos uso de un acelerador Peletrón del IFUNAM seguido de un separador isotópico siguiendo el procedimiento que a continuación se describe:

- Una vez colocada la muestra de grafito en la fuente de iones se le aplica un voltaje negativo, de 5.0KV, y se pone en presencia de vapor de cesio; como son partículas ionizadas con carga positiva, son atraídas hacia el lugar donde se encuentra la muestra y la bombardea provocando la expulsión de átomos y moléculas de carbono que al tener una alta electronegatividad (capacidad para capturar electrones adicionales). Al estar en presencia de los vapores de cesio los átomos irán arrancando electrones a los átomos de cesio quedando 1, 2, 3 o más veces ionizados y produciendo de esta manera más iones positivos de Cesio que irán a bombardear a la muestra. Por otro lado, los iones de carbono con carga negativa recién formados son atraídos por un voltaje positivo, de 50KV, llamado voltaje de extracción el cual los conducirá hacia el acelerador.
- Al salir los átomos ionizados de carbono de la fuente de iones, entran a un campo magnético de intensidad B cuya dirección es vertical, y ortogonal, por lo tanto, a la trayectoria de los iones. En esta región todos los isotopos de carbono ionizados una vez negativamente tienen una energía de 50keV,
- Para ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C sus velocidades serán

$$v_{12} = \sqrt{\frac{2(50\text{keV})}{12\text{uma}}} = 8.97 \times 10^5 \text{ m/s} \quad (5.1)$$

$$v_{13} = \sqrt{\frac{2(50\text{keV})}{13\text{uma}}} = 8.61 \times 10^5 \text{ m/s} \quad (5.2)$$

$$v_{14} = \sqrt{\frac{2(50\text{keV})}{14\text{uma}}} = 8.30 \times 10^5 \text{ m/s} \quad (5.3)$$

- Por lo tanto, el radio de la orbita circular de cada isótopo es de:

$$R_{12} = 0.111/1.2\text{T} \quad R_{13} = 0.116/1.2\text{T} \quad R_{14} = 0.120/1.2\text{T} \quad (5.4)$$

- De esta forma, podemos seleccionar el isótopo que queremos introducir al tanque acelerador. Un isótopo, una vez ionizado, atraído por el voltaje positivo de 1.7375MV tendrá una energía de 1.7375 millones de electronvoltios o 1.7375MeV al llegar.
- Durante unos 60cm mantendrán su velocidad constante, excepto que en el camino se encontrarán con una cortina de gas nitrógeno y al interactuar con esos átomos y moléculas, los iones trasladándose a altas velocidades perderán electrones (“Stripping”) convirtiéndose ahora en iones con una carga positiva con carga 1+, 2+, 3+, etcétera. Incidentalmente, aquellas moléculas inyectadas originalmente, en este lugar se disocian y los átomos constituyentes pueden formar aquí iones positivos independientes.
- En el momento en que los iones, ahora positivos, salen del interior de la terminal de alto voltaje, por un nuevo tubo acelerador que los conduce siguiendo la línea recta hacia el exterior del acelerador, en lugar de ser atraídos por el voltaje positivo, serán repelidos y nuevamente acelerados alejándose de la terminal..
- Al emerger las partículas del tanque tienen una energía mayor o igual a 3.47MeV, por lo cual las de mayor abundancia son las de carga 3+, 4+ y 5+, ver figura 5.3, sin embargo, se eligen las partículas con estado de carga 3+, las 4+ y 5+ no son considerados. Habiendo seleccionando los iones de masa 14 con un estado de carga 3+ estos resultan tener una energía de 7MeV adquirida de la siguiente manera: debido a que están ionizados una vez, en la primera mitad adquieren una energía de 1.7375MeV luego, al pasar a la segunda mitad, como la partícula está tres veces ionizada, obtiene una energía de 1.7375MeV por cada ion; por lo tanto, la energía adquirida en esta segunda parte es de 5.2125MeV dando un total de 6.950MeV adquirida en el tanque acelerador. Sumando los 50keV obtenidos en la fuente de iones estas partículas emergen del tanque acelerador con una energía de 7MeV.
- Existe una gran variedad de haces “dispersos” o componentes del haz, que lo “acompañan” obstinadamente y que simplemente se van

transmitiendo. Los procesos por los cuales esto puede suceder son muchos siendo la dispersión de haces de mayor energía en las paredes de los tubos y en los gases residuales el mas predominante. Todos estos componentes adicionales del haz son contaminantes y aunque ocurren en cantidades muy pequeñas, generalmente despreciadas, necesitamos tener en cuenta que nuestro "haz" de ^{14}C es muy poco intenso y cualquier contaminante puede convertirse en un serio problema por lo cual es necesario agregar filtros adicionales. En nuestro caso hemos agregado 3 elementos más: una película de Carbono de $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de espesor, un filtro de velocidades y finalmente un imán adicional de 90° .

- Los ahora veloces iones de 7MeV de masa 14 atraviesan sin dificultad la película de carbono, pero al hacerlo no sólo pierden parte de su energía, sino que nuevamente cambian su estado de carga. Siendo igualmente, los estados de carga $3+$, $4+$ y $5+$ los mas abundantes. Ya no será el $3+$ sino habrá una distribución de estados de carga, que para esta energía tiene su máximo en el estado $4+$, ver figura 5.5.
- Posteriormente entrarán en el filtro de velocidades que es una región en donde encontrarán un campo magnético perpendicular al vector velocidad promedio de los iones, y un campo eléctrico, perpendicular al magnético y a la velocidad, como se muestra en la figura 5.1

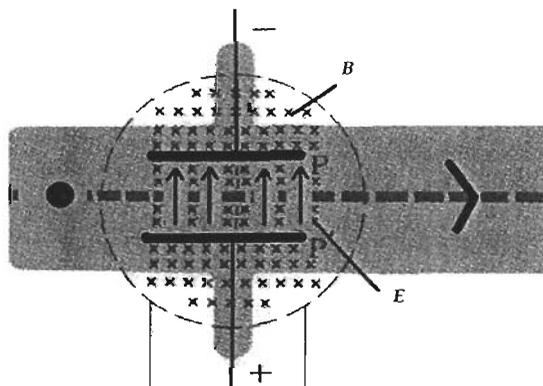


Figura 5.1

El campo eléctrico resultante desvía hacia arriba las partículas cargadas positivamente, mientras que el campo magnético desvía el haz hacia abajo, la fuerza resultante esta dada por la ecuación de Lorentz, que igualando a cero se tiene que

$$\begin{aligned} F &= qE + qv \times B = 0 \\ qE &= - qv \times B \\ v &= E/B \end{aligned} \tag{5.5}$$

lo cual significa que para los iones con esa velocidad particular la fuerza eléctrica y magnética son de igual magnitud pero de sentido opuesto, con lo cual se cancelan mutuamente y por lo tanto son únicamente estas partículas las que atraviesan esta región, en tanto que todas las demás partículas son desviadas de la trayectoria central y son detenidas. Finalmente el imán de 90° con una intensidad de hasta 1.5T realiza la selección final de los iones con carga 4+ de 7MeV y masa 14

- Tomando entonces el pico hallado como la componente de ^{14}C podemos hacer un ejercicio de estabilidad del sistema midiendo el contenido de ^{12}C , ^{13}C y ^{14}C para nuestro cátodo instalado en la fuente de iones (es un cátodo comercial NEC).
- Con lo cual entonces podemos hacer los cálculos de las fracciones $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ y obtener la edad de la muestra.

5.3 Procedimiento

El dispositivo utilizado para el experimento es el que se muestra en la figura 5.1. Mediante este dispositivo experimental se cargan, aceleran, separan y cuentan los isótopos del ^{14}C para la obtención de su abundancia relativa, 10^{12} veces menor que la de su isóbaro estable, el ^{14}N que está en todas partes, de hecho, la mayor parte del aire es justamente este isótopo. Sin embargo, su electronegatividad, es decir, la capacidad para capturar electrones adicionales, es baja. Con esta afortunada propiedad, en la fuente de iones NO se forman iones negativos de

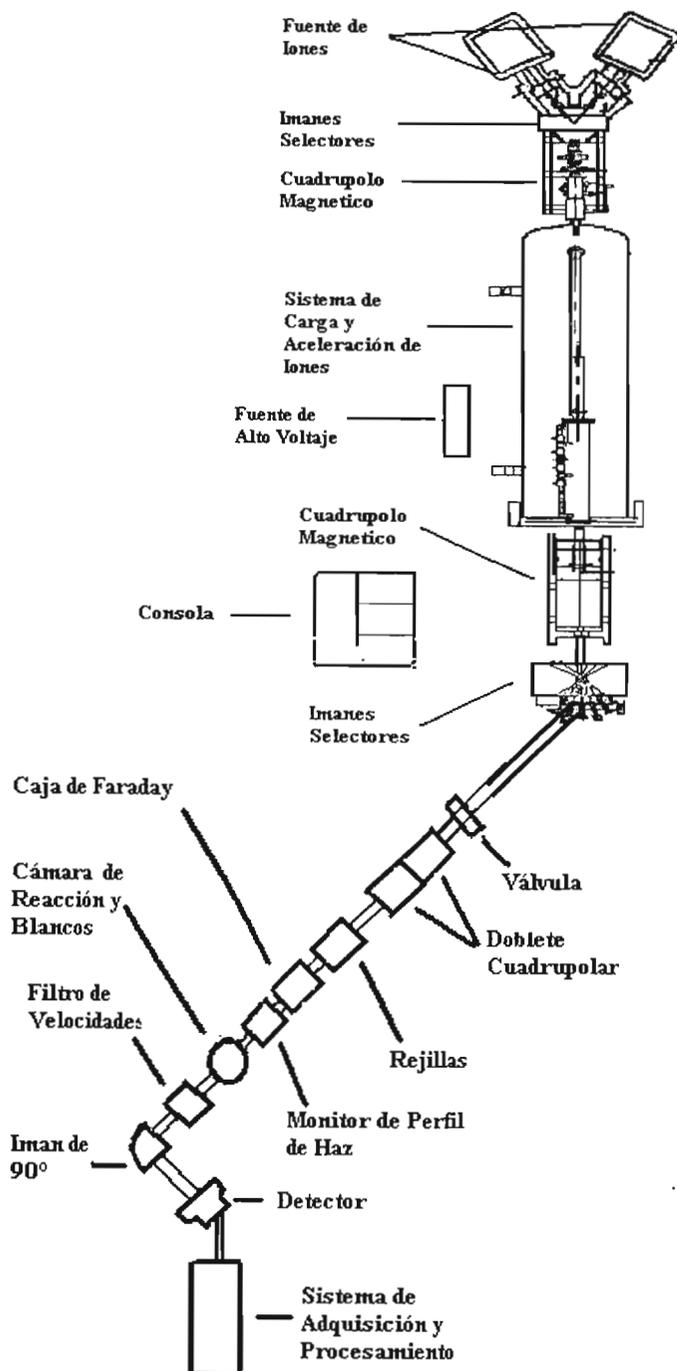


Figura 5.2
 Dispositivo usado para la carga, aceleración, separación y conteo de isótopos ^{14}C , ^{13}C y ^{12}C . Los iones ^{13}C y ^{12}C son medidos en una caja de Faraday a la salida de la fuente de iones, los iones ^{14}C son contados en el detector colocado a la salida del imán de 90°.

nitrógeno, de manera apreciable, aunque como veremos, algunos átomos de éstos alcanzan a colarse aunque constituirán un contaminante manejable.

El procedimiento es el siguiente: Medir la cantidad de ^{12}C y ^{13}C que se extrae de la fuente de iones, esto es antes de ser inyectados en el acelerador, con una diferencia de potencial de realizando durante 20 segundos medidas de la corriente integrada en la caja de Faraday que se encuentra a la salida de la fuente de iones, para cada masa y promediar. Durante los 300 segundos (5min) siguientes, transmitir el haz de masa 14 a lo largo de todo el sistema de filtrado, tomar un espectro y contar los ^{14}C , repetir el ciclo tantas veces como sea posible hasta obtener una cantidad de datos que nos permitan conocer sobre la estabilidad del proceso.

5.4 Resultados y discusión

En la figura 5.3 se muestra la distribución de estados de carga del ^{14}C .

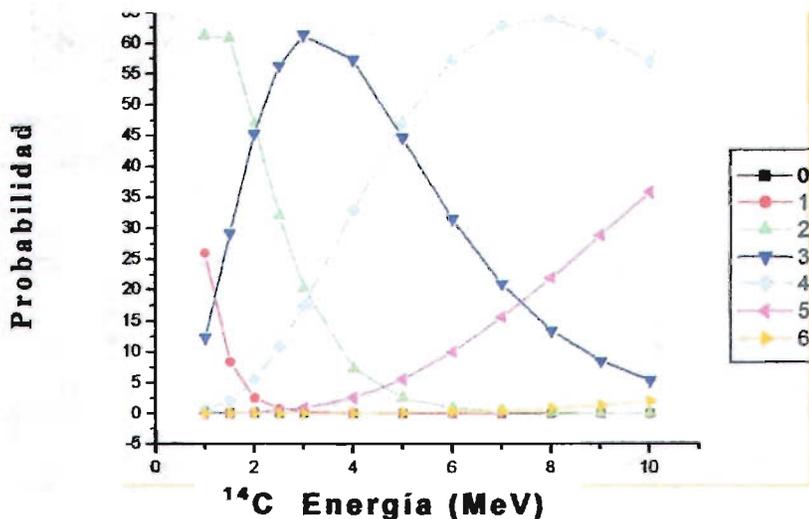


Figura 5.3 Distribución de estados de carga de equilibrio para isótopos de ^{14}C ionizados que han atravesado una película de gas de nitrógeno

Esta distribución de estados de carga es resultado de lanzar un gran número de isótopos de ^{14}C a través de un material. Esta grafica es obtenida partir de un programa de cómputo (WT. MIHOR ORNL VAXPAK ROUTINES) en el cual se le indica la energía mínima y máxima de incidencia, el isótopo y el blanco. En el caso de las partículas en el tanque acelerador, el material a través del cual pasan es el stripper, gas de nitrógeno. En esta gráfica se observa que las partículas que son mas abundantes son que emergen del gas nitrógeno con una energía de 2MeV, estas son las de carga 2+ y 3+.

La figura 5.4 muestra la distribución de estados de carga de equilibrio de los isótopos ^{14}C al haber atravesado una película sólida de carbono, en esta figura se observa que ahora es el estado de carga 4+ el mas abundante al rededor de 6.0MeV.

La figura 5.5 muestra un conjunto de histogramas de número de cuentas como función de la amplitud de pulso del detector tal como se midió en nuestros experimentos.

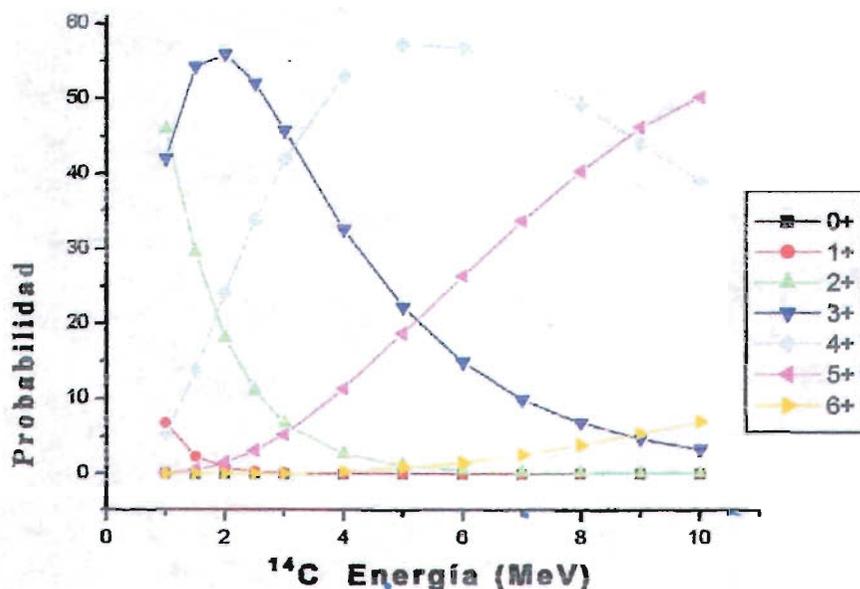


Figura 5.4 Distribución de estados de carga de equilibrio para isótopos de ^{14}C ionizados que han atravesado una película sólida de carbono.

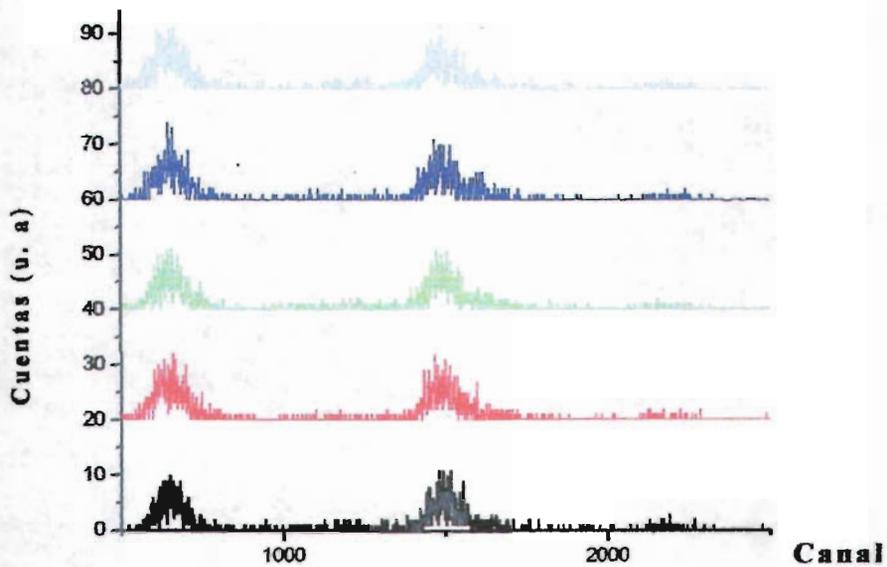


Figura 5.5 Histogramas de Número de cuentas Vs. Canal

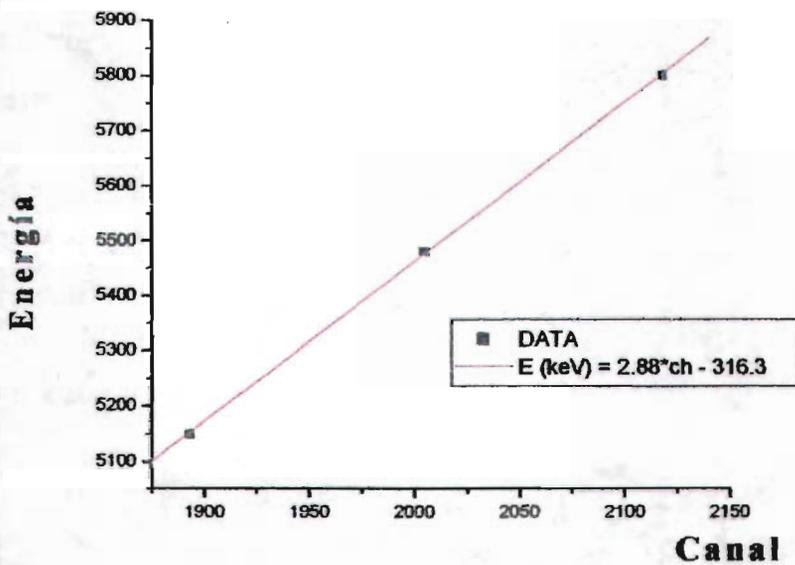


Figura 5.6 Calibración del detector usando una fuente triple de α 's

Después de separar el ^{14}C con el separador isotópico es necesario identificarlo, para verificar su transmisión desde la fuente de iones hasta el detector final. Para efectos de identificación es necesario calibrar los espectros en energía, lo que se hace utilizando una fuente triple de α 's (^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm) que ofrece partículas de tres energías conocidas: 5150, 5480 y 5800keV.

Al colocar la fuente frente al detector se obtiene un espectro con tres picos, se localiza el centroide de cada uno y se obtiene la correspondencia canal - energía, es decir la calibración como se muestra en la figura 5.6.

Una vez realizada la calibración, el tercer pico del espectro mostrado en la figura 5.5, contando de izquierda a derecha, se identificó como el ^{14}C . Para mejorar la estadística y evaluar la reproducibilidad en la medida, se tomaron 16 espectros similares a los mostrados en la figura 5.5. En cada experimento se tomó también la corriente en la caja de Faraday para masa 12 y 13 durante 20 segundos en cada caso. La suma de los 16 espectros mencionados anteriormente se muestra en la figura 5.7

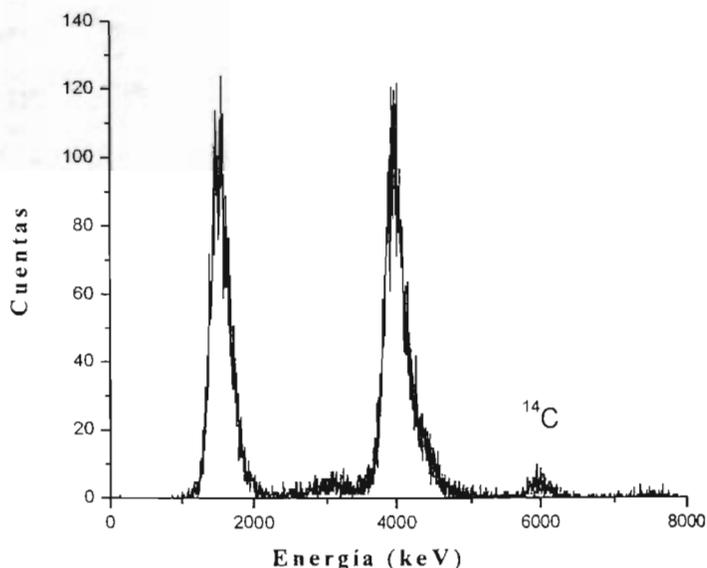


Figura 5.7 Suma de 16 espectros para la identificación del ^{14}C

El pico correspondiente a ^{14}C se distingue claramente. En el espectro de la figura 5.6 vemos que el pico o grupo de cuentas que se ha asociado al ^{14}C está alrededor de los 6MeV de energía.

La energía nominal del haz de ^{14}C es de 7MeV a la salida del acelerador, sin embargo en nuestra línea se encuentra una película de carbono que nos permite cambiar el estado de carga originalmente elegido (3+) por el 4+. Dicha película tiene un espesor nominal de $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (unas 4.4 micras). Un cálculo de la pérdida de energía de las partículas de ^{14}C en esa película arroja 0.7keV de modo que la energía residual de los iones de $^{14}\text{C}^{4+}$ sería teóricamente de 6.3MeV. La diferencia con el espectro medido, que tiene su centroide exactamente en 6.0MeV, puede explicarse en términos de pequeñas diferencias entre el espesor nominal de la película de carbono, imprecisiones en el cálculo de la pérdida de energía y defecto de colección de carga en el detector con respecto a las partículas alfa con las que se calibró.

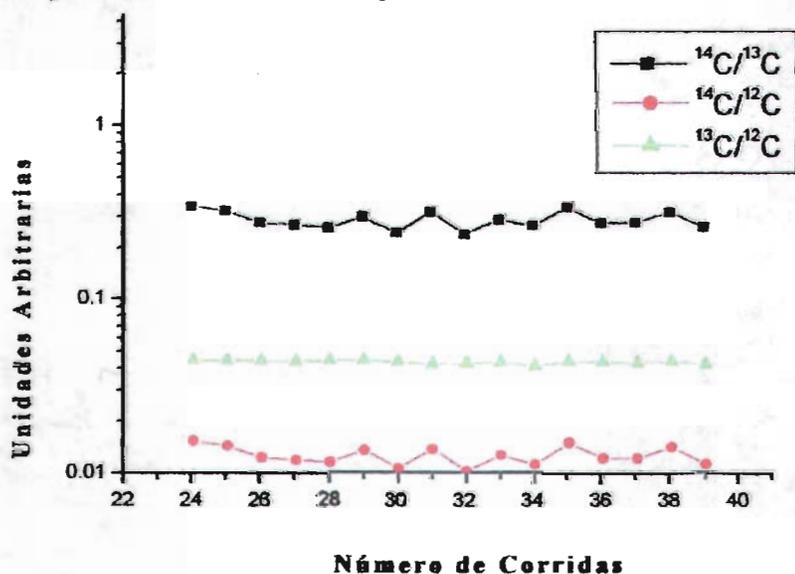


Figura 5.8 Cociente $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ para 16 medidas independientes

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Por lo que concluimos con que la identificación del ^{14}C hecha en la figura es correcta. En la figura 5.8 se muestra la variación de los cocientes (en unidades arbitrarias) de $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ a lo largo de 16 determinaciones independientes.

Los resultados obtenidos en las 16 medidas consecutivas de acuerdo al protocolo arriba mencionado muestran que actualmente la medida del cociente $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ se puede extraer de nuestro sistema con una desviación estándar de 11%. Si se toma el cociente $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ se obtiene una desviación estándar muy similar (12 %) en virtud de que el propio cociente $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ es muy estable (mejor que el 2 %).

Para obtener una medida absoluta de concentración de ^{14}C en una muestra real, tendremos que contar con patrones que nos permitan comparar nuestros cocientes de masas 12, 13 y 14 con los obtenidos al correr por nuestro sistema un patrón con contenidos conocidos. Estos experimentos están planeados para una etapa futura.

CONCLUSIONES

Durante el desarrollo de este trabajo se abordaron diversos aspectos relacionados con el desarrollo de la espectrometría de masas con aceleradores (AMS) en México para análisis de carbono 14.

Un aspecto importante en el análisis de carbono 14 es la preparación de muestras. En este trabajo se describen los lineamientos a seguir durante el pretratamiento de las muestras, la extracción del carbono y su transformación a grafito que es la forma más conveniente de analizarlo por AMS.

La contribución más importante de este trabajo es él haber diseñado y construido una línea de vacío para la combustión del carbono y su transformación en grafito. La línea tienen la ventaja de que en un solo dispositivo se llevan a cabo los procesos de vaciado de dos muestras, extracción y purificación del CO_2 y grafitización de CO_2 economizando en material, equipo y espacio. En esta muestra se pueden procesar 5 muestras simultáneamente, optimizando así la obtención del grafito.

Para la operación de la línea fue necesario diseñar y construir los hornos empleados en la grafitización. También se participo en el diseño y construcción del sistema de control automático del proceso de grafitización.

Los experimentos realizados en el peletrón del IFUNAM con muestras de grafito ha permitido verificar la transmisión del ^{14}C desde la fuente de iones al detector de barrera superficial. El contar con un sistema automático ha permitido realizar múltiples replicas de las medidas secuenciales de ^{12}C , ^{13}C y ^{14}C en forma eficiente permitiendo mejorar la estadística.

Considerando la magnitud de la tarea que representa el desarrollo de la AMS en México la información contenida en este trabajo marca un punto de partida para toda una serie de potenciales experimentos como el estudio de rayos cósmicos, mediciones ambientales, biomedicina, materiales avanzados entre otros que pueden realizarse haciendo uso de esta técnica.

Sin duda las mejoras por hacer en la implementación de esta técnica son múltiples (funcionamiento de la línea, experimentación con el grafito de diferentes muestras bien ya estudiadas, un manejo sistemático de todo el proceso, etc.) y de las cuales se prevé la gran mayoría pueden ser realizadas en el corto plazo.

REFERENCIAS

1. Acosta, V., L.C. Cowan, B.J. Graham, "Curso de Física Moderna", Harla, México, 1975.
2. Andree, M., J. Beer, H. Oeschger, G. Bonani, H.J. Hofmann, E. Morenzoni, M. Nessi, M. Suter y W. Wölfli "Target preparation for milligram sized ^{14}C samples and data evaluation for AMS measurements", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B5, 274, 1984b.
3. Bitter, R., T., M. Mohiuddin y Nawrocki "LabVIEW Advanced Programming Techniques", CRC, 1990.
4. Brown, T.A. y J.R. Southon "Corrections for Contamination Background in AMS ^{14}C Measurements" 7th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry. Tucson, AZ May 20-24, 1996.
5. Donahue, D.J., A.J.T. Jull, L.J. Toolin "Radiocarbon measurements at the University of Arizona AMS facility" Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B52(1990)254.
6. Donahue, D.J. "Radiocarbon analysis by accelerator Mass spectrometry" Int. J. Mass Spec and Ion Process, 143(1995)235-245.
7. Eisberg, R., "Fundamentos de Física Moderna", Limusa, México, 1983
8. Huerta Hernández A. "Un sistema de adquisición multiparamétrico y el estudio de las reacciones del tipo (α, n) . Tesis de Licenciatura en Física. Facultad de Ciencias, UNAM, 1998.
9. Libby, W. "Datación radio carbónica". Labor, Barcelona, 1978.
10. Macías. R. Tesis de Doctorado en Ingeniería Electrónica (En proceso)
11. Mc Nichol, A.P., A.R. Gagnon, G.A. Jones y E.A. Osborne, "Illumination of a black Box: Analysis of gas composition

- during graphite target preparation” *Radiocarbon*, 34(1992)321-329.
12. Miranda Morales, Roberto. “Estudio de factibilidad para la construcción de un separador isotópico en el laboratorio peletrón del IFUNAM”. Tesis de Licenciatura en Física. Facultad de Ciencias, UNAM, 1999.
 13. Mook, W. G., H.J. Streurman “Physical and Chemical Aspects of radiocarbon dating”, *Proc., Groningen Simp. ¹⁴C and Archeology*, 1983
 14. Morales, F., “Construcción y diseño de trampas criogenicas y hornos para una línea de combustión”, *Reporte de Servicio Social*, Facultad de Ciencias. UNAM., 2002.
 15. Ramos Solórzano, S. “El análisis isotópico del O-18 en agua.” Tesis de Licenciatura en Química. Facultad de Química, UNAM., 1984.
 16. Rayo López Gerardo Daniel “Control de temperatura para un horno industrial de secado utilizando un control PID analógico”. Tesis de Ingeniería en Ingeniería Electrónica. Facultad de Ingeniería, UNAM. 2001.
 17. Romano, M. y G. Petrazzu ”Simple pretreatment for ¹⁴C dating at the AMS Napoli Facility”, *Manual interno de laboratorio (1995)*
 18. Sears, F.W., M.W. Zemansky y H.D Young “Física Universitaria” Addison-Wesley Iberoamericana, 1988.
 19. Slota, P.J., A.J.T. Jull, T.W. Linick y L.J Toolin, “Preparation for small sample for ¹⁴C accelerator targets by catalytic reduction of CO”, *Radiocarbon*, 29(1987)303.
 20. Suter, M. “Accelerator mass spectrometry: State of the art in 1990” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*52(1990)211.
 21. Stuiver, M., H.A. Polach “Reporting of ¹⁴C data” *Radiocarbon* 19 (1977) 355.
 22. Tuniz, C., J. R. Bird, D. Fink y G. F. Herzog eds. “Accelerator Mass Spectrometry” CRC Press 1998. EUA. 371 pp.

23. Vogel, J.S., J.R. Southon, D.E. Nelson y T.A. Brown "Performance of catalytically condensed carbon for use in accelerator mass spectrometry" Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res, B5(1984)289.
24. Vogel, J.S., Southon, J.R. y Nelson, D.E., "Catalyst and binder effects in the use of filamentous graphite for AMS", Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., B29(1987)50.
25. WT. Mihor ORNL VAXPAK Routines
25. www.pelletron.com
26. www.ni.com
27. www.gns.cri.nz/rafter/samprep.htm