



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Técnica de espectroscopia de absorción láser de
intracavidad para la determinación de isótopos estables
en agua**

TESINA

Que para obtener el título de

QUÍMICA

PRESENTA

Jessica Dafne Villanueva De la cruz

DIRECTOR DE TESIS

Dra. Ruth Esther Villanueva Estrada

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018





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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: FRANCISCO ROJO CALLEJAS**

VOCAL: **Profesor: IRMA CRUZ GAVILAN GARCÍA**

SECRETARIO: **Profesor: RUTH ESTHER VILLANUEVA ESTRADA**

1er. SUPLENTE: **Profesor: ELIZABETH HERNANDEZ MARIN**

2° SUPLENTE: **Profesor: CLAUDIA INES RIVERA CARDENAS**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Geofísica UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Ruth Esther Villanueva Estrada

SUSTENTANTE:

Jessica Dafne Villanueva de la Cruz

Índice

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABLAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS.....	X
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. OBJETIVOS.....	5
II.I Objetivo general.....	5
II.II Objetivos particulares.....	5
Capítulo 1. ANTECEDENTES.....	7
1.1 Aspectos Teóricos.....	7
1.1.1 El átomo y su estructura.....	7
1.1.2 Isótopos y estabilidad.....	10
1.1.3 Isótopos estables del Hidrógeno.....	11
1.1.4 Isótopos estables del Oxígeno.....	12
1.1.5 Composición isotópica del agua.....	13
1.1.6 Medición de los isótopos estables.....	14
1.1.7 Aplicaciones generales de los isótopos estables del agua.....	15
1.2 Fraccionamiento isotópico.....	17
1.2.1 Grado de fraccionamiento isotópico.....	19
1.2.2 Línea meteórica.....	22
Capítulo 2. CICLO GLOBAL DEL AGUA.....	26
2.1 Generalidades del agua.....	26
2.2 Hidrología.....	29
2.3 Ciclo hidrológico.....	31
2.3.1 Evaporación.....	34
2.3.2 Transpiración.....	35
2.3.3 Evapotranspiración.....	36
2.3.4 Condensación.....	37
2.3.5 Precipitación.....	39
2.3.6 Escorrentía.....	40
2.3.7 Infiltración.....	40
2.4 Isótopos estables en el ciclo hidrológico.....	41

Capítulo 3. INTERACCIÓN DE LA MATERIA CON LA ENERGÍA.	44
3.1 La luz y su interacción con la materia.	44
3.2 Radiación electromagnética (REM).	48
3.3 Espectro electromagnético.	51
3.4 Métodos espectrométricos. Espectroscopia.....	54
3.5 Espectroscopio.	55
3.5.1 Fuente de luz. Láser.....	56
3.6 Espectroscopia infrarroja.	59
3.6.1 Espectroscopia vibracional de la molécula del agua.....	61
3.7 Ley de Bouguer-Lambert-Beer.	63
Capítulo 4. CAVITY RING-DOWN SPECTROSCOPY (CRDS).	66
4.1 Técnicas espectroscópicas de medición de relaciones isotópicas.....	66
4.1.1 Espectroscopia infrarroja de masas de relación isotópica (IRIS).	66
4.1.2 Espectrometría de masas de relación isotópica (IRMS).....	67
4.1.3 IRIS vs. IRMS	69
4.2 Antecedentes de la técnica CRDS.....	75
4.3 Técnica CRDS.....	75
4.3.1 Equipo PICARRO L2130-i	78
Capítulo 5. TRATAMIENTO DE DATOS ISOTÓPICOS CON RESPECTO A ESTÁNDARES CERTIFICADOS.	84
5.1 Protocolo de muestreo.	84
5.2 Tratamiento de muestras.....	86
5.3 Normalización de la escala de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$	87
Capítulo 6. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN.	92
Capítulo 7. CONCLUSIÓN.....	98
Capítulo 8. BIBLIOGRAFIA.....	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo atómico de J. J. Thompson.....	8
Figura 2. Enriquecimiento de isótopos del agua. A altas latitudes se encuentran isótopos ligeros y a bajas latitudes isótopos pesados. Reproducido de SAHRA, 2005 disponible en: http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html	17
Figura 3. Línea Meteórica Mundial. Modificada de (Gonfiatini & Araguas 1988; Camacho & Guzmán, 2005).	23
Figura 4. Estructura de la molécula del agua. Modificado de (Raya, 2003).	27
Figura 5. Molécula de agua en formación de puentes de hidrógeno. Modificado de (Snoeyink & Jenkins, 1990).	28
Figura 6. Gráfico del contenido de agua total en la corteza terrestre. Datos obtenidos de Gonfiatini & Araguas, 1988.	30
Figura 7. Representación esquemática del ciclo global del agua. Modificado de (Mook, 2002).	32
Figura 8. Esquematación de la evaporación en el ciclo del agua. Reproducido de https://karenguzmanrivera.wordpress.com/2008/10/27/jnvdnodjszd/	35
Figura 9. Transpiración. Reproducido de https://biogeodemagallanes.wikispaces.com	36
Figura 10. Evapotranspiración. Modificado de https://www.veto.cl/blog/la-evapotranspiracion-y-su-efecto-en-la-agricultura.html	37
Figura 11. Esquematación de la condensación en nubes, producida por el descenso de la temperatura influenciada por el viento; de la infiltración de aguas superficiales y de la escorrentía del agua. Modificado de Enciclopedia Microsoft Encarta Online 2009.....	38
Figura 12. Esquematación de la precipitación en el ciclo hidrológico. Fuente: http://www.voyagesphotosmanu.com/funciones_atmosfera.html	39
Figura 13. Descomposición de la luz blanca. Interacción de un haz de luz con un prisma de cristal. Reproducido de www.fisica.unam.mx/personales/rbarrera/pdf/tesis/ackf-pol.pdf , pág. 13.	45
Figura 14. Interacción de la luz con la materia. Fuente: Elaboración propia.....	45

Figura 15. Reflexión de la luz. Reproducido de Halliday et al., 1995.	46
Figura 16. Luz dispersada cuando un haz de luz atraviesa un prisma. Reproducido de Sears et al., 1988.	46
Figura 17. Excitación por absorción de una radiación electromagnética. Reproducido de Watty, 1982.	47
Figura 18. Onda electromagnética, propagándose en el eje x. Reproducido de Skoog et al., 2005.	49
Figura 19. Onda electromagnética sinusoidal. Oscilaciones solo en campo eléctrico. Reproducido de Skoog et al., 2005.	50
Figura 20. Espectro electromagnético Reproducido de Willard et al., 1992.	52
Figura 21. Inversión de población. Modificada de Gómez, 2010.	58
Figura 22. Vibraciones de tensión. Reproducida de Skoog & Leary, 1992.	60
Figura 23. Tipos de vibraciones de flexión. Reproducido de Skoog & Leary, 1992.	60
Figura 24. Cambio en el momento dipolar de una molécula diatómica. Reproducido de Stuart, 2004.	61
Figura 25. Modos vibracionales de la molécula del H ₂ O. Reproducido de Castellan, 1987.	61
Figura 26. Momento dipolar de la molécula del agua. Reproducido de http://ciatej.mx/libros_ciatej/LIBRO-2017-PM-.pdf	62
Figura 27. Esquemmatización de un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas (IRMS) clásico. Reproducido de Redondo, 2008.	69
Figura 28. Conversión química del H ₂ O en IRMS en comparación con IRIS en donde no es necesaria la conversión. Reproducido de Martín et al., 2015.	72
Figura 29. Esquemmatización del proceso de la técnica CRDS. Reproducido de O'Keefe et al., 1998.	78
Figura 30. Analizador Picarro L2130-i. Reproducido de Villanueva et al., 2017.	79
Figura 31. Esquemmatización de la cavidad que utiliza la técnica CRDS. Reproducido de https://www.picarro.com/technology/cavity_ring_down_spectroscopy	80
Figura 32. Cavidad sin moléculas de gas absorbente presentes. Modificado de Dennis, 2015.	81

Figura 33. Cavity con moléculas de gas presentes. Reproducido de Dennis, 2015.	81
Figura 34. Ejemplo de línea de normalización. Reproducido de https://www.picarro.com/assets/docs/Picarro_AN015_calibration.pdf	89
Figura 35. Tipo de material informativo consultado durante la búsqueda.	93
Figura 36. Porcentaje de fuentes consultadas (libros, revistas, reportes técnicos y tesis) por país donde se escribieron.	94
Figura 37. Diagrama metodología de la investigación.	96

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Abundancias isotópicas de hidrógeno en la hidrósfera.....	12
Tabla 2. Abundancias isotópicas de Oxígeno en la hidrósfera.	13
Tabla 3. Valores de referencia para $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ para los estándares internacionales de medición VSMOW2 y SLAP2 con sus incertidumbres estándar combinadas asociadas.	21
Tabla 4. Valores para $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ relativos a la escala VSMOW-SLAP para el material de referencia GISP con sus incertidumbres estándar combinadas asociadas.	21
Tabla 5. Láser y sus aplicaciones.	57
Tabla 6. IRMS vs. IRIS. Comparación entre técnicas.....	70
Tabla 7. Costos del analizador de líquidos de Picarro.	73
Tabla 8. Costos del Analizador TC/EA-IRMS.	74
Tabla 9. Materiales de Referencia Isotópico para Hidrógeno y Oxígeno.	88
Tabla 10. Datos de línea de normalización.....	90
Tabla 11. Claves empleadas para la búsqueda de información bibliográfica en la presente tesina.	93
Tabla 12. Revistas consultadas para la investigación bibliográfica.	95
Tabla 13. Sitios web consultados.	95

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
°C	Grados centígrados
µm	Micrómetro
µs	Microsegundo
CAPS	Cavity Attenuated Phase Shift
cm	Centímetro
CRDS	Cavity Ring-Down Spectroscopy
CW	Onda Continua
°F	Grados Fahrenheit
g	Gramo
GISP	Greenland Ice Sheet Precipitation
GNIP	Global Network for Isotopes in Precipitation
IR	Infrarrojo
IRIS	Isotope Ratio Infrared Spectroscopy
IRMS	Isotope Ratio Mass Spectrometry
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Joule

Kg	Kilogramo
Km	Kilómetros
LMM	La línea meteórica mundial
mL	Mililitro
NIR	Espectroscopia de Infrarrojo cercano
nm	Nanómetro
OA-ICOS	Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy
OIEA	Organismo Internacional de Energía Atómica
OMM	Organización Meteorológica Mundial
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
ppt	Partes por trillón
psi	Pounds per square inch
REM	Radiación electromagnética
SLAP2	Standard Light Antarctic Precipitation 2
SMOW	Standard Mean Ocean Water
T	Temperatura
VSMOW2	Vienna Standard Mean Ocean Water 2
uma	Unidad de masa atómica
UV	Ultravioleta
Vis	Visible

I. INTRODUCCIÓN.

El agua existe desde antes de la Tierra, muy probablemente ha estado en nuestro sistema solar desde la formación del mismo. El agua, es esencial para la vida lo que provocó que surgieran preguntas como: ¿de dónde viene?, ¿cuál es su composición química?, ¿a dónde se dirige?, ¿cómo medirla?, y una infinidad de preguntas que motivaron la curiosidad de diversas mentes, siendo necesario realizar estudios acerca de ella, los cuales se realizaron a través de los tiempos en todo el mundo. Hoy en día todos los usuarios de este valioso recurso sufrimos por la escasez y el deterioro de la calidad de las fuentes pues todo lo que se descarga en el entorno se dirige inevitablemente al subsuelo, a los acuíferos, a los ríos y/o al océano.

Para la respuesta a las diversas preguntas planteadas y solución de problemas surgieron distintas ramas que estudian el agua, entre ellas la hidrología, que en términos generales se dedica al estudio de ciclo hidrológico el cual es utilizado para determinar el estado actual del agua, tomando en cuenta su distribución espacial y temporal. El ciclo hidrológico, influye directamente en las condiciones de temperatura que prevalecen en la Tierra a través de su conexión con el ciclo atmosférico, su estudio permite que el agua sea utilizada con responsabilidad, que se sigan lineamientos para su protección y permite la mejor planificación para el uso de dicho recurso. El ciclo del agua incluye: la evaporación, transpiración, condensación, evapotranspiración, precipitación, escorrentía, infiltración y sublimación de este líquido. El flujo de agua subterránea, es un proceso importante, pues el agua en nuestra atmósfera hace un recorrido desde un depósito (lagos, lagunas y acuíferos) a otro a través de los diferentes procesos antes mencionados.

La molécula del agua está compuesta por hidrógeno y oxígeno, a su vez cada elemento en su estado natural está formado por la mezcla de sus isótopos. Tanto el Oxígeno como el Hidrógeno se componen de isótopos estables e isótopos radioactivos que a pesar de que estos últimos también pueden ser utilizados para seguir el movimiento del agua o las fugas de embalse (Mook, 2002), no serán de carácter práctico ni el tema principal de esta tesina. El alcance de la presente tesina

es el estudio de los isótopos estables, ya que son utilizados en técnicas analíticas como trazadores para el estudio del ciclo hidrológico.

Los isótopos más utilizados son el Deuterio ($\delta^2\text{H}$) y el $\delta^{18}\text{O}$, los cuales son medibles realizando una relación isotópica (δ) entre el isótopo estable más pesado y el más ligero. En los primeros tiempos, las técnicas de hidrología isotópica se utilizaban para medir el caudal de los ríos (Chadwick, 1982). Las técnicas isotópicas han sido aplicadas en hidrología durante más de 50 años a nivel mundial, constituyen una herramienta valiosa para la investigación del ambiente y solución de problemas. Son esenciales para determinar origen de agua, áreas de recarga, mezcla de acuíferos, etc. (Valenzuela *et al.*, 2013).

Regularmente las razones isotópicas no son descritas como números absolutos porque muchos espectrofotómetros no son adecuados para medir las pequeñas variaciones naturales que hay debido al fraccionamiento isotópico, pues requieren una sensibilidad muy pequeña; también se necesita que haya una comparación internacional: materiales de referencia y algunos de ellos certificados para una buena relación de muestras.

El Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) y la Organización Meteorológica Mundial (OMM) iniciaron en 1961 un proyecto internacional dedicado a la medición del contenido isotópico de la precipitación a nivel mundial. Este proyecto se denominó GNIP (Global Network for Isotopes in Precipitation) (Dapeña & Panarello, 2008). De esta manera se desarrolló una muestra de agua patrón que sirvió como referencia para diversos estudios que ocupan mediciones isotópicas de agua, surgiendo el Standard Mean Ocean Water (SMOW) o patrón medio de agua del mar, también surgieron dos patrones más, el Standard Light Antarctic Precipitation 2 (SLAP2) y el Greenland Ice Sheet Precipitation wáter (GISP) (Modificado de González & Mejía, 2014). Para tener en manifiesto los procesos que afectan a los diferentes tipos de agua, se utilizan diagramas que relacionan las desviaciones isotópicas. Para estos fines surge la Línea Meteorológica Mundial (LMM) en donde se refleja la relación existente entre los valores de las desviaciones isotópicas de la precipitación (Modificado de Wassenaar *et al.*, 2009).

Las técnicas espectroscópicas, son técnicas utilizadas para estudiar átomos y moléculas en fase gaseosa y condensada, debido a que éstas tienen la capacidad de absorber radiaciones. Por lo tanto, estas técnicas analíticas proporcionan un valor del coeficiente de absorción de una muestra, el cual depende de la frecuencia. En estas técnicas, se mide la intensidad de la radiación electromagnética transmitida a través de dicha muestra. Debido a que en las mediciones isotópicas se necesitan: sensibilidades extremadamente pequeñas, longitudes de trayectos de absorción más largas y un mínimo en los efectos de ruido; se han desarrollado técnicas de absorción indirecta las cuales se basan en la medición de un efecto inducido por la absorción de la luz. Nuestro interés principal radica en las áreas de la espectroscopia que se originan en los cambios de energía rotatoria, vibratoria y electrónica.

La Espectrometría infrarroja de relación isotópica (por sus siglas en inglés, IRIS) es utilizada por Picarro surgiendo así, la Espectroscopia de absorción láser de intracavidad (por sus siglas en inglés, CRDS) la cual es una técnica de absorción directa con una sensibilidad significativamente alta en comparación con distintas técnicas convencionales de espectroscopia de absorción. La CRDS forma la base del presente trabajo, se desarrolló en Deacon Research (Compañía que realiza investigaciones y aplica los resultados de investigaciones para desarrollar nuevos productos y procesos en los campos de ciencias de la vida, ingeniería, ciencias sociales y humanidades. Se localiza en Estados Unidos). La medición de la relación isotópica se basa en la tasa de absorción de la luz que circula en una cavidad óptica (Berden & Engeln, 2009) en la cual se encuentran dos o más espejos altamente reflejantes.

Dentro de una cavidad cerrada se introduce una muestra y posteriormente un haz de luz es introducido por medio de un láser. La luz se refleja recirculando en los espejos. La reflexión de la luz sigue la ley de Bouguer-Lambert-Beer, de tal forma que la intensidad del haz de luz decae exponencialmente en función del coeficiente de absorción y la trayectoria de longitud de onda a través de la muestra, un detector mide rápidamente la intensidad de la luz transmitida como una función del tiempo, el tiempo de decaimiento es denominado tiempo ring-down, al medir el tiempo de decaimiento se determina la tasa de absorción.

La muestra de agua utilizada en las técnicas isotópicas debe tener una adecuada manipulación y una cuidadosa recolección para evitar el fraccionamiento isotópico. Si no se tiene una buena toma, su estudio puede arrojar errores en las mediciones. Para que la toma de los análisis tengan éxito, se ha de recoger un volumen de agua representativo de lo que se requiere investigar en recipientes apropiados para evitar el intercambio isotópico del material con la muestra, posteriormente se lleva a un laboratorio para su análisis (modificado de Mook, 2002).

En el presente trabajo se expone una recopilación bibliográfica de los fundamentos teóricos de la técnica de absorción láser de intracavidad, adicionalmente se proporciona información sobre el comportamiento de los isótopos en la naturaleza ($\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$). Por último se presenta una pequeña recopilación bibliográfica sobre las condiciones del funcionamiento del equipo Picarro L-2130i y el muestreo de los isótopos estables del agua ($\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$).

II. OBJETIVOS

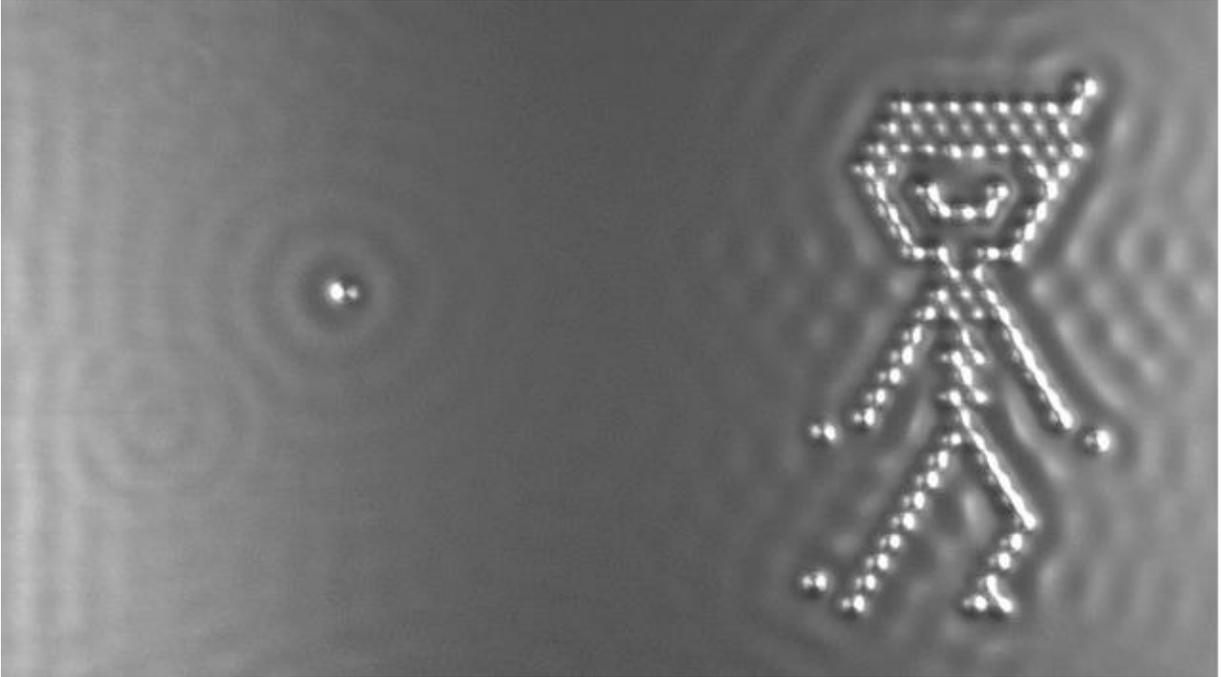
II.I Objetivo general.

- Presentar los fundamentos de la técnica de espectroscopia de absorción láser de intracavidad y su aplicación en la determinación de isótopos estables en agua sobre la base de una investigación bibliográfica.

II.II Objetivos particulares.

Sobre la base de una investigación bibliográfica, los objetivos particulares de esta tesina son:

- Estudiar la isotopía de elementos estables en agua.
- Efectuar una investigación sobre el tema de la espectroscopia de absorción de intracavidad.
- A partir de la información documentada realizar una breve comparación de la técnica de espectroscopia de absorción láser de intracavidad con la más empleada en isótopos estables: IRMS.



Los átomos se mueven en el vacío y cogiéndose unos a otros chocan juntos y algunos retroceden en cualquier dirección que acaso sea al azar y otros se enmarañan entre sí de distintos modos según la simetría de sus formas y tamaños y posiciones y orden y permanecen juntos y así se efectúa la llegada a los entes de cosas opuestas.

Simplicio (siglo VI d.J.C.)

(Como se cita en Sagan y Shklovskii, 2003)

Capítulo 1. ANTECEDENTES.

1.1 Aspectos Teóricos.

A través de los tiempos se ha investigado la materia con el afán de encontrar una explicación a la variedad de sustancias existentes; en Grecia, los filósofos especularon acerca de la naturaleza del material fundamental del que está hecho el mundo (Brown, 2004).

Leucipo (450 a. C. - 370 a. C.), pensaba que la materia se podría dividir hasta llegar a un punto en que ya no podría ser divisible. Demócrito su discípulo (460-370 a.C.), estableció el término de átomo (que no se puede dividir) al señalarlo como materia diminuta, incomprensible, solida, homogénea e indivisible, mencionando así que las propiedades inherentes a la materia dependían meramente de las características de los átomos (Modificado de Aguilar *et al.*, 2014).

Empédocles sostenía el pensamiento de que la materia estaba formada por cuatro elementos: agua, tierra, fuego y aire; Aristóteles, aceptaba este pensamiento que se mantuvo vigente durante 200 años y rechazaba el de Demócrito.

Fue entre 1803 y 1807, pasando más de 2000 años de la teoría de Leucipo y Demócrito, cuando John Dalton retomó este pensamiento, proponiendo una teoría atómica; según la cual, los átomos son los bloques de construcción básicos de la materia (Brown, 2004). Además de afirmar la descripción del átomo realizada por Demócrito, Dalton, indica que los átomos de un elemento dado son idénticos respecto a sus propiedades físicas y químicas y que átomos de diferentes elementos difieren entre sí en sus propiedades (incluyendo la masa).

1.1.1 El átomo y su estructura.

Un átomo puede definirse como la unidad básica de un elemento que puede entrar en combinación química, para formar un compuesto, se compone parcialmente de partículas subatómicas con carga eléctrica (Modificado de Menchaca, 1996).

Una vez establecida la teoría atómica, las investigaciones acerca de la materia se incrementaron. En 1897 J.J. Thompson (Figura 1) demostró que el átomo está compuesto por partículas subatómicas cargadas negativamente, a las cuales denominó electrones; de este descubrimiento dedujo que el átomo era una especie de esfera (con carga positiva en su mayoría) y distribuidos en el interior, incrustados, se encontraban los electrones (como las pasas de un pudín).¹

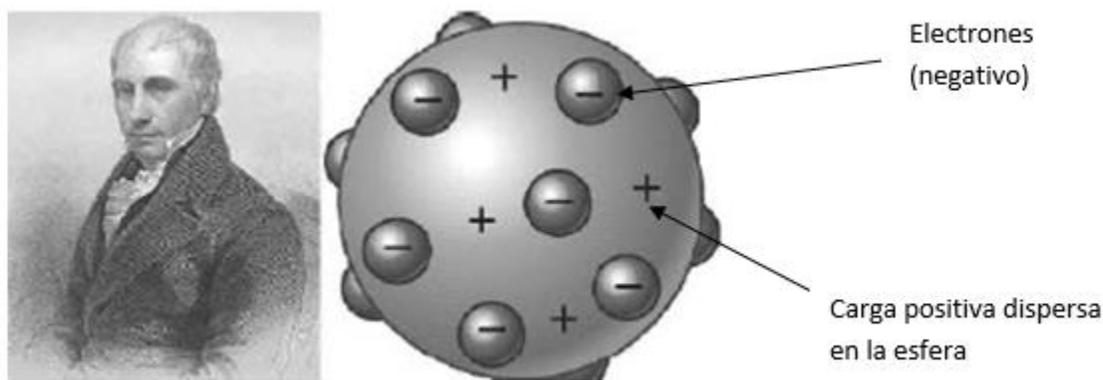


Figura 1. Modelo atómico de J. J. Thompson.

Modificado de (<http://www.quimicafisica.com/modelo-atómico-thomson.html>).

En 1911 Ernest Rutherford (científico británico) demostró que el átomo no era una esfera rígida como se pensaba, sino que en su mayor parte estaba vacía. Rutherford dedujo que el átomo era una corteza de electrones que se encontraban girando rápidamente alrededor de una zona central (un pequeño núcleo) en donde residía toda la carga positiva; en 1919 a estas cargas positivas las llamo protones.

En 1920 el mismo Rutherford postuló la idea de que debía existir otra partícula en el núcleo; eléctricamente neutra, con una masa un poco mayor a la del protón. Esta partícula fue observada en 1932 por J. Chadwick, a la cual denomino neutrón, corroborando de esta manera la idea de Rutherford.

¹ Masa del electrón: 5.486×10^{-4} uma. Dato obtenido por Robert Millikan en 1909 (Brown, 2004). Masa del protón: 1.0073 uma. Masa del neutrón: 1.0087 uma. 1 uma = 1.66054×10^{-24} g.

El neutrón es relativamente escaso en la naturaleza pues, decae rápidamente emitiendo un protón, un electrón y un (anti) neutrino. Neutrones y protones se mantienen unidos formando núcleos atómicos, debido a una fuerza de atracción cuya magnitud es tal que se le denomina *interacción fuerte*. Bajo esta influencia, el neutrón es capaz de mantenerse dentro del núcleo como un ente estable (Menchaca, 1996)

Más tarde, Niels Bohr (1913) propuso un nuevo modelo atómico en el cual indica que el átomo está formado por un núcleo en el centro y los electrones giran a su alrededor a distancias exactamente determinadas, en niveles bien definidos, moviéndose de esta manera sólo en órbitas estacionarias (Modificado de Daub & Seese, 2005).

En 1921 el modelo de Bohr, mejorado por él mismo y por otros autores, describía al átomo como un arreglo de electrones que giran alrededor del núcleo en órbitas caracterizadas por tres números cuánticos, que determinan el número de cuantos de energía, de momento angular y su orientación (Menchaca, 1996).

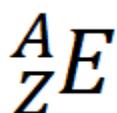
En la constante búsqueda de una explicación a las sustancias y fenómenos que existen en la naturaleza, se estableció la idea de una cierta materia organizada y de ahí la posibilidad de agruparla para tener diferentes sustancias. Así, en 1743 M.V. Lomonosov coincidió con R. Boyle en la idea de que el elemento constituye el límite de la divisibilidad química (Elguero, 2007). Para John Dalton un elemento quedaba definido por sus átomos, cuya característica inherente es su masa atómica.

Se determinó que un elemento es materia constituida por átomos de la misma especie. Actualmente, se sabe que un átomo está formado por un núcleo en donde encontramos protones y neutrones, y rodeando al núcleo encontramos a los electrones. Es un sistema complejo formado por partículas-onda, esto significa que estas entidades (protón, neutrón y electrón) presentan características duales de partícula (o corpúsculos) y ondulatorias.

El núcleo de cualquier átomo que constituye cierto elemento se puede representar con la letra "E". La cantidad de protones determina la carga nuclear total y recibe el nombre de número atómico; se representa con la letra "Z", esta cifra es igual al

número de orden de los elementos en la tabla periódica. El conjunto de protones (Z) y de neutrones (N) en el núcleo se conoce como número másico y se representa con la letra “A” (Modificado de Chang, 1999).

Se puede realizar una representación del núcleo de los átomos de un elemento (E) colocando el número atómico (Z) en la parte inferior izquierda de la notación “E” y el número de masa en la parte superior izquierda de dicha notación:



A = masa atómica = número de protones + número de neutrones.

Z = Número Atómico = número de protones.

E = Elemento.

1.1.2 Isótopos y estabilidad

Los isótopos son átomos de un mismo elemento, constan de un núcleo atómico que contiene la misma cantidad de protones pero diferente número de neutrones, es decir; el mismo número atómico (Z) pero diferente cantidad de masa (A). Por ejemplo al hidrógeno lo podemos encontrar en 3 formas isotópicas por abundancia; primero el ${}^1\text{H}$, solo contiene un protón que forma su núcleo; posteriormente el ${}^2\text{H}$, cuyo núcleo está formado por un protón y un neutrón y por último está el ${}^3\text{H}$ en el cual podemos encontrar un protón y 2 neutrones (Agafoshin, 1977).

Por lo tanto, la variabilidad de isótopos en un mismo átomo es debida únicamente al número de neutrones contenidos en el núcleo. Así, la masa atómica total de un determinado elemento es el promedio de las masas individuales de todos los isótopos que se pueden encontrar en forma natural; por esta razón la mayoría de las masas atómicas de los elementos no las encontramos como números enteros.

La palabra isótopo tiene su raíz etimológica en el griego “isos” (igual) y “topos” (lugar) ya que los isótopos de un mismo elemento ocupan el mismo lugar en la tabla

periódica de los elementos, siendo de esta manera que comparten la misma configuración electrónica (Modificado de Chang, 1999).

Gracias a que hay diferentes isótopos, es decir diferentes combinaciones de neutrones y protones en el núcleo de un átomo, existe variabilidad en las fuerzas de cohesión de estos núcleos, provocando que haya mayor abundancia de algunos isótopos en comparación con otros del mismo elemento; regularmente isótopos más ligeros tienden a igualar el número de protones y neutrones en el núcleo, mientras que isótopos más pesados tienen mayor número de neutrones que de protones en el núcleo.

De la misma manera existen isótopos con inestabilidad; regularmente son los más pesados o aquellos con una proporción excesiva de protones o neutrones (Garritz & Chamizo, 1994). Los isótopos radioactivos poseen núcleos que espontáneamente se desintegran con el tiempo (Lazo & Mosquera, 2011).

Para fines de la presente lo que nos interesa son los isótopos estables, los cuales cumplen con ciertas características como pesos atómicos bajos. Regularmente corresponden a elementos abundantes en la naturaleza y presentan diferencias en la masa relativamente grandes, aunque estas características son una tendencia pues no hay reglas específicas que permitan predecir si un núcleo tendrá o no estabilidad (Modificado de Castillo *et al.*, 1984).

1.1.3 Isótopos estables del Hidrógeno.

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo y sin embargo, en nuestro planeta, raramente se encuentra en estado libre (Hurtado & Soria, 2007). Es el primer elemento en la tabla periódica, en la naturaleza no lo encontramos aislado. Fue reconocido en 1750 por el químico británico Henry Cavendish (Garritz & Chamizo, 1994).

Se simboliza con la letra H. En condiciones normales de presión y temperatura es un gas diatómico H₂; es incoloro, inodoro e insípido, es altamente inflamable y tiene una masa atómica de 1 uma.

Se sabe que el hidrógeno consta de tres isótopos, dos de ellos estables y un tercero inestable (Tabla 1).

Tabla 1. Abundancias isotópicas de hidrógeno en la hidrósfera.

Nombre	Símbolo	Abundancia
Protio	¹ H	99.985%
Deuterio	² H	0.015%
Tritio	³ H	10 ⁻¹⁵ %

Nota. Fuente: Modificado de Dubinchuk et al., 1989; Camacho & Guzmán, 2005.

1.1.4 Isótopos estables del Oxígeno.

En 1772 el oxígeno fue aislado por un químico británico llamado Joseph Priestley. El oxígeno es un gas en condiciones normales, de olor característico, ocupa el número 16 en la tabla periódica de los elementos químicos.

Éste elemento posee tres isótopos estables del oxígeno (Tabla 2). El isótopo de masa 17 (¹⁷O) no es utilizado en los trabajos de hidrología debido a que aporta poca información sobre el ciclo hidrológico, pues se encuentra en una proporción muy baja respecto a los otros dos isótopos estables y por tanto, la relación que más se considera es la de ¹⁸O/¹⁶O (Camacho & Guzmán, 2005).

Tabla 2. Abundancias isotópicas de Oxígeno en la hidrósfera.

Nombre	Símbolo	Abundancia
Oxígeno 16	^{16}O	99.759%
Oxígeno 17	^{17}O	0.037%
Oxígeno 18	^{18}O	0.204%

Nota. Fuente: Modificado de Dubinchuk et al., 1989; Camacho & Guzmán, 2005.

1.1.5 Composición isotópica del agua.

El agua, es un compuesto muy abundante, juega un papel primordial en el desarrollo de los seres vivos sobre la tierra (Catalán, 1969). Está formada por dos moléculas de hidrógeno y una de oxígeno, siendo de esta manera identificada por su fórmula química H_2O . Puesto que hay variedad en los isótopos de estos dos elementos que la conforman, provocan que también exista variedad en la composición isotópica del agua, teniendo de esta manera los llamados isotopólogos: D_2O (agua pesada), T_2O (agua hiperpesada) y HDO (agua semipesada), por mencionar algunos; que son compuestos que difieren en su composición isotópica (Modificado de Catalán, 1969).

Los isotopólogos del agua están formados por la unión de los diferentes isótopos tanto de oxígeno como de hidrógeno; de esta manera los isotopólogos con fórmulas químicas que contienen $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ tienen formación de enlaces más energéticos, en cambio la molécula isotópica del agua formada por isótopos ligeros $\delta^1\text{H}$ y $\delta^{16}\text{O}$ (se le denomina agua ligera) tiene formación de enlaces menos energéticos; lo que conlleva a que se rompan con más facilidad.

La utilización de los isótopos estables del agua, $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$, son muy útiles para identificar las diferentes fuentes de recarga de agua subterráneas y distinguir aguas con una composición química similar, ya que son trazadores ideales porque son

parte de la molécula de agua y no reaccionan como otros elementos disueltos en ella (Guerrero & Berlanga, 2006).

1.1.6 Medición de los isótopos estables.

Los isótopos estables se miden en una relación entre la abundancia del isótopo estable más pesado y la del isótopo estable más ligero. Estas abundancias (definidas como relaciones isotópicas) no son constantes ya que la pequeña diferencia en la masa atómica provoca que en las fases en que se encuentran los isótopos o las reacciones químicas en las que participan generen el enriquecimiento de un isótopo respecto a otro.

Estas abundancias isotópicas estables de una sustancia en particular no se reportan con números absolutos ya que son datos muy pequeños y sería complicado trabajar porcentajes con cuatro cifras decimales pues en este rango se encuentran las variaciones de los isótopos ligeros. La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) propuso el desarrollo de una unidad específica, por lo tanto, se denominó como nomenclatura la letra griega delta (δ) esta unidad se define como en ecuación 1:

$$\delta_x = \frac{R_x - R_{Std}}{R_{Std}} \dots\dots\dots(Ecuación 1)$$

Donde x representa la muestra, R_x es la relación de isótopos en determinada muestra y representa el cociente entre los isótopos estables, ya sea del hidrógeno ($^2\text{H}/^1\text{H}$) o del oxígeno ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$). R_{Std} , representa la relación isotópica del mismo elemento en el patrón o en la referencia (Redondo, 2008) y δ se expresa en partes por mil (‰, que es equivalente a 10^{-3}).

Debido a que el comportamiento físico y químico es diferente para cada uno de los isótopos estables de un elemento, éstos pueden usarse como trazadores de

moléculas en la biosfera e incluso en experimentos con compuestos enriquecidos en alguno de los isótopos (Hurtado & Soria, 2007).

1.1.7 Aplicaciones generales de los isótopos estables del agua.

Los isótopos estables, se emplean como trazadores, ya que son elementos ligeros, abundan en la naturaleza y participan en diversas reacciones y cambios de fase, los isótopos más pesados aparecen en menor abundancia en el medio natural que los ligeros.

El estudio de los isótopos estables nos permite seguir la pista de elementos como C, H, O, S y N en la atmósfera, suelos, agua, flora, etc. Debido a que los isótopos ($\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$) de la molécula del agua (H_2O) son átomos constitutivos de la misma y no materia extraña o ajena a esta, se les denomina trazadores naturales (Modificado de Felipe & Miguel, 2012).

La aplicación de los isótopos estables del agua, se ha centrado en diferentes estudios de diversas áreas. Por ejemplo, el estudio hidrogeoquímico del agua de un acuífero, permite la identificación de la intrusión de agua marina (Gonfiantini, R. & Araguas, 1988); las variaciones isotópicas de las rocas sedimentarias, ígneas y metamórficas reflejan la proporción isotópica del agua con la cual estuvieron en contacto durante su formación.

El estudio Paleontológico en rocas sedimentarias de restos fosilizados, permite la detección de vida más antigua. El estudio en huesos y tejidos de ^{18}O , permite la detección de los posibles cambios de clima en la zona en la que existieron los individuos analizados, respecto al presente, o si provenían de una zona que no se corresponda con el lugar de entierro (Sánchez, 2014).

El estudio clínico de los isótopos estables del agua constituye un estándar de referencia para la determinación de agua corporal total y gasto energético, pues no altera procesos fisiológicos o mecanismos homeostáticos. Por ejemplo, se utiliza,

para evaluar la ingesta de leche materna y la composición corporal de lactantes y madres lactantes (Della, 2013).

El estudio en ecología permite realizar investigaciones sobre los patrones de movimiento de los animales, ya que las proporciones isotópicas geográficas se conservan en los tejidos tras la migración; las aves migratorias forman sus nuevas plumas al final del verano y conservan esa composición isotópica hasta la próxima muda. Así, los valores de $\delta^2\text{H}$ mostrarán dónde el ave cambió su plumaje (Felipe & Miguel, 2012). Aves de altas latitudes tienen bajos valores de $\delta^2\text{H}$, mientras que los que están cerca del ecuador tienen altos valores. Por otra parte, las aves que pasan largos periodos en altas montañas, pueden presentar bajos valores de $\delta^2\text{H}$ debido a los valores del agua de la montaña, y no por la migración a altas latitudes (Kelly *et al.*, 2002).

También y para fines de la presente tesina, existen estudios isotópicos en la hidrogeología en donde se tiene como objetivos:

- Reflejar el origen del agua (ubicación, periodo y proceso de recarga), siempre y cuando, el contenido isotópico no cambie dentro de un sistema de flujo de agua.
- Reflejar la historia del agua (mezcla de componentes, procesos de descarga y efectos de evaporación) siempre y cuando el contenido isotópico cambie en los caminos del agua subterránea (Modificado de Werner, 1996).

Una aplicación en hidrogeología, es la utilización de la abundancia isotópica en el ciclo del agua (ver capítulo 2, para ciclo del agua) ya que la fase vapor se enriquece en los isótopos más ligeros y la fase líquida se enriquece en los isótopos más pesados (Figura 2).

El uso de isótopos estables del agua como trazadores naturales, representa una poderosa herramienta para estimar procesos, conexiones y flujos de energía. Sus aplicaciones, son muy diversas; encontrándose cada vez más utilidades para los mismos ($\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$), tanto en el campo de la hidrogeología como en otras muchas ciencias aplicadas.

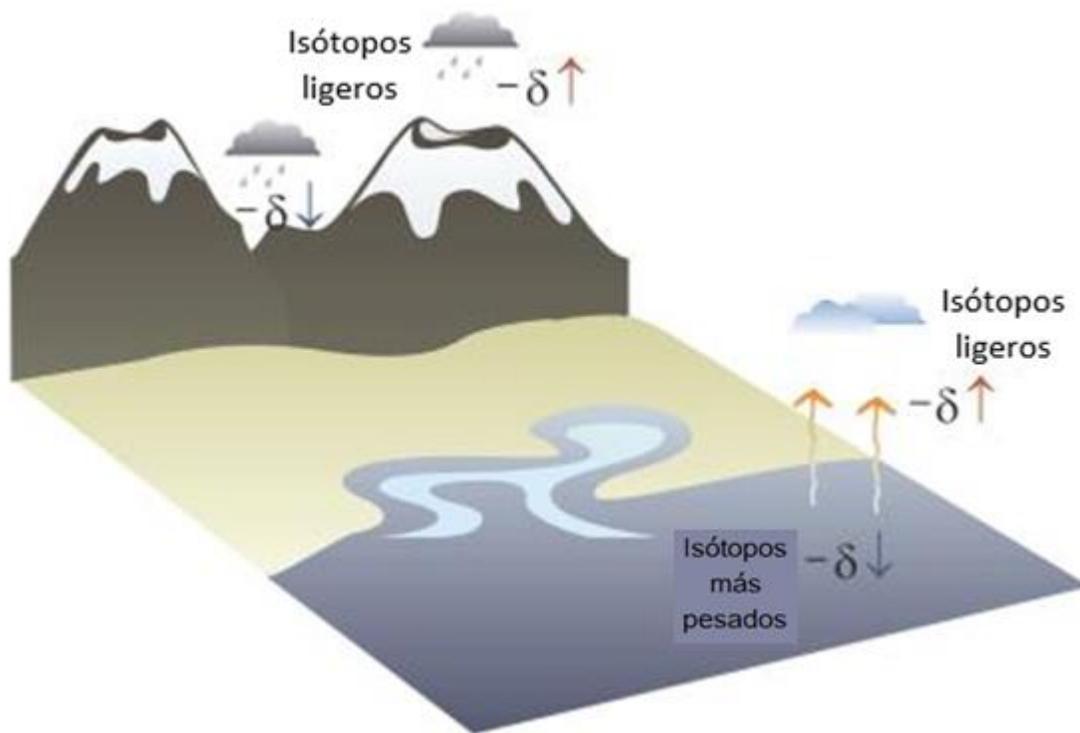


Figura 2. Enriquecimiento de isótopos del agua. A altas latitudes se encuentran isótopos ligeros y a bajas latitudes isótopos pesados. Reproducido de SAHRA, 2005 disponible en: <http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html>

1.2 Fraccionamiento isotópico.

En la naturaleza tienen lugar diversos procesos físicos y químicos; debido a estos procesos la composición isotópica de los elementos de un compuesto determinado es variable y gracias a la influencia ejercida por los neutrones en la masa atómica y las propiedades vibracionales de la molécula de la que forma parte, estos comportamientos dan como resultado ligeras variaciones en las propiedades de los isótopos provocando que exista un *fraccionamiento isotópico*.

El fraccionamiento isotópico, se puede definir como el fenómeno en el que la composición isotópica de un compuesto (para fines de la presente tesina, agua) sufre procesos de intercambio isotópico en el equilibrio, procesos cinéticos y termodinámicos, dejando en evidencia ligeras diferencias en la composición molecular del agua que se expresan en términos de enriquecimiento o

empobrecimiento isotópico con respecto a la molécula más abundante de la sustancia (como se cita en Camacho & Guzmán, 2005).

Los efectos isotópicos termodinámicos que dan lugar al fraccionamiento, se producen como consecuencia de que algunas propiedades de los compuestos dependen de las masas de los átomos que los componen (Caballero, 1989). Por ejemplo, la energía interna de una molécula en un gas se compone de la contribución energética traslacional, rotacional y vibracional en su movimiento relativo a otros átomos del gas.

De acuerdo con los principios de la mecánica estadística, la frecuencia vibracional de una molécula es inversamente proporcional a su masa. Por consiguiente, si dos isótopos estables de un elemento ligero están distribuidos aleatoriamente en moléculas de la misma sustancia, la frecuencia vibracional asociada con los enlaces del isótopo ligero será mayor que la asociada a enlaces con el isótopo pesado. Como consecuencia, los enlaces formados con el isótopo ligero serán más débiles y más fáciles de romper que los que se forman con el isótopo pesado (Redondo, 2008).

En el agua, el grado de separación isotópica llega a ocurrir por procesos físicos tales como composición isotópica inicial, evaporación, condensación, presión, estructura cristalina, por difusión de moléculas, debido a gradientes de concentración o temperatura, en sí cualquier factor que altere a la masa o a la energía de la molécula estará aportando al fraccionamiento isotópico (modificado de Castillo *et al.*, 1984).

Existen ciertas consecuencias cinéticas debido a las diferencias en la masa de los núcleos atómicos de las moléculas que contienen a los isótopos de un mismo elemento, estas consecuencias son de dos tipos:

- Debido a la energía cinética en las moléculas: Los átomos estables de la molécula del agua (^1H , ^2H para hidrógeno y ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O para el oxígeno) se encuentran en constante movimiento presentando cierta velocidad en la molécula. Las moléculas isotópicas con mayor masa (más pesadas) tendrán una velocidad de difusión menor, esto último se puede explicar a través la

determinación de la energía cinética de una molécula, mediante la expresión (ecuación 2):

$$kT = \frac{1}{2}mv^2 \dots\dots\dots \text{(Ecuación 2)}^2$$

En donde k es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta, m la masa molecular conocida y v la velocidad molecular media. Como consecuencia de una velocidad menor en moléculas con mayor masa, las moléculas más ligeras reaccionaran más rápido en una reacción química ya que la colisión entre moléculas será inferior para moléculas más pesadas.

- Debido a la energía de enlace en las moléculas: Las moléculas con mayor masa tendrán energías de enlace superiores a las más ligeras. A mayor movimiento de éstas en una sustancia habrá menor energía de enlace pues la energía interna entre dos átomos de una molécula (líquido, gas o sólido) se relaciona con la frecuencia vibratoria entre dichos átomos, las fuerzas de enlace y la temperatura de la sustancia. Tomando como ejemplo al agua, las moléculas que contienen a los isótopos ligeros ($^1\text{H}_2^{16}\text{O}$) tienen enlaces más débiles que se rompen con facilidad, se condensan lentamente y se evaporan más rápido en comparación a las que tienen a los isótopos pesados (H_2^{18}O) (Mook, 2002).

1.2.1 Grado de fraccionamiento isotópico.

Cuando existe fraccionamiento isotópico (α) se debe tener en cuenta que hay un cambio entre isótopos de diversos compuestos químicos, entre moléculas individuales o diferentes fases. Mediante la comparación de las relaciones isotópicas de dos componentes en equilibrio químico ($A \rightleftharpoons B$) o la transición en un proceso químico ($A \rightarrow B$).

² $K = 1.3806485 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, $T = 0 \text{ K} = -273.15^\circ\text{C}$, Unidades: $m = \text{Kg}$, $v = \text{m/s}$

Se puede definir al fraccionamiento isotópico como en la ecuación 3, la cual expresa la relación isotópica en la fase o en el compuesto *B* relativo al *A* (Mook, 2002).

$$\alpha_A(B) \equiv \alpha_{A/B} = \frac{R_A}{R_B} \dots\dots\dots (Ecuación 3)$$

En donde *R* es la relación isotópica y se expresa como el cociente entre el isótopo pesado y el isótopo ligero, como se muestra en la ecuación 4 (Modificado de Gupta *et al.*, 2009):

$$R = \frac{\text{Isótopo pesado}}{\text{Isótopo ligero}} \dots\dots\dots (Ecuación 4)$$

Es importante saber la razón isotópica para conocer la cantidad en que se encuentran los isótopos en la molécula del agua.

Como ya se mencionó en el apartado 1.1.6 la abundancia isotópica se describe como un desplazamiento de la relación isotópica de una muestra “*X*” relativo a una muestra de referencia o a un estándar, en estas muestras, al igual que en los elementos de referencia, los valores negativos de δ indican abundancias bajas (empobrecimiento) del isótopo menos abundante; los valores positivos de δ apuntan a un enriquecimiento en el isótopo pesado respecto al patrón internacional de referencia. (Modificado de Mook, 2002; Redondo, 2008).

Para expresar homogéneamente las variaciones de las relaciones isotópicas los investigadores se vieron en la necesidad de definir una muestra de agua patrón que sirviera de referencia para aquellos que utilizan esta matriz en sus mediciones. Así, Harmon Craig en 1967 preparó el SMOW (Standard Mean Ocean Water) “patrón medio de agua del mar”. Craig, recolectó muestras de diferentes profundidades (entre 500 y 2,000 metros) y de diferentes océanos (Camacho & Guzmán, 2005). Este patrón posteriormente se agotó y se preparó en el Laboratorio de Hidrología de Isótopos del OIEA en 1999³ el VSMOW2 (Vienna Standard Mean Ocean Water 2) el cual es idéntico al SMOW dentro de la incertidumbre de las mediciones realizadas.

³ Año tomado de: https://nucleus.iaea.org/rpst/Documents/VSMOW2_SLAP2.pdf consultado el 01/05/2017.

Para expresar las variaciones de la relación isotópica de los isótopos estables en la molécula de agua ($\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$) se utiliza la ecuación 5 y se expresa como desviaciones delta (δ) en la siguiente forma:

$$\delta(\text{‰}) = \frac{R_{\text{muestra}} - R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{SMOW}}} * 10^{-3} \dots\dots\dots (\text{Ecuación 5})$$

Son usados también dos estándares internacionales más (Tabla 3 y Tabla 4): el SLAP2 y el GISP.

Tabla 3. Valores de referencia para $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ para los estándares internacionales de medición VSMOW2 y SLAP2 con sus incertidumbres estándar combinadas asociadas.⁴

IAEA name	NIST code	Material	Reference value $10^3 \times$ $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW-SLAP}}$	Combined standard uncertainty $10^3 \times$ $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW-SLAP}}$	Reference value $10^3 \times$ $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$	Combined standard uncertainty $10^3 \times$ $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$
VSMOW2	RM 8535a	Water	0	0.3	0	0.02
SLAP2	RM 8537a	Water	-427.5	0.3	-55.50	0.02

Tabla 4. Valores para $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ relativos a la escala VSMOW-SLAP para el material de referencia GISP con sus incertidumbres estándar combinadas asociadas.⁵

IAEA name	NIST code	Material	$1000 \times$ $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	$1000 \times$ $\delta^2\text{H}$ -standard uncertainty ^a	$1000 \times$ $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	$1000 \times$ $\delta^{18}\text{O}$ -standard uncertainty ^a	Reference
GISP	RM 8536	Water	-189.5	± 1.2	-24.76	± 0.09	This report [1-3]

⁴ Datos consultados en: https://nucleus.iaea.org/rpst/Documents/VSMOW2_SLAP2.pdf

⁵ Datos consultados en: https://nucleus.iaea.org/rpst/Documents/rs_GISP.pdf

Los tres estándares certificados son de utilidad para la calibración de los estándares utilizados diariamente en los laboratorios de medición de isótopos estables en agua, la SEMARNAT indica que se encuentran en cantidades limitadas para cada 3 años (González & Mejía, 2014).

Los materiales certificados se distribuyen por la OIEA como un conjunto, que contiene una ampolla de 20 ml de VSMOW2, de SLAP2 y de GISP (Precipitación de la capa de hielo de Groenlandia). GISP es un tercer material de referencia utilizado para verificar la calibración exitosa con VSMOW2 y SLAP2.

1.2.2 Línea meteórica.

Un cambio de fase (sólido, líquido o vapor) en la molécula del agua, viene acompañado de un fraccionamiento (cambio) en la concentración relativa de los diferentes isótopos que integran dicha molécula; este fraccionamiento depende de la temperatura a la cual ocurre un cambio de estado en el agua. Existe una relación entre temperatura media del aire en el área y las concentraciones de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ (de la precipitación).

Surge la llamada línea meteórica o recta de Craig, de la relación entre la temperatura y los isótopos estables en precipitación, la cual se estudia mediante un gráfico en el que se representan los valores de $\delta^{18}\text{O}$ en función de los correspondientes a $\delta^2\text{H}$ y se cumple muy bien en todo el mundo, con algunos cambios en el intercepto que oscilan entre 8 y 22 en dependencia de la ubicación geográfica (Werner, 1996) y se rige por la ecuación 6.

$$\delta^2\text{H} = 8 * \delta^{18}\text{O} + b \dots\dots\dots(\text{Ecuación 6})$$

En donde el gradiente 8 tiene validez global y representa la pendiente. Éste intercepta al eje $\delta^2\text{H}$, tiene un valor que regularmente es igual a 10 y representa el exceso de deuterio. Como se menciona en “Raya, 2003” este exceso es el resultado del fraccionamiento cinético ocurrido durante la evaporación del agua. Así, en la

naturaleza, el exceso de deuterio en la precipitación durante condiciones muy secas es muy reducido, debido a la fuerte influencia de los efectos durante la evaporación rápida; aunque como se mencionó anteriormente “b” puede variar dependiendo la región y la procedencia del vapor atmosférico. La línea meteórica mundial (LMM) se representa como en la Figura 3.

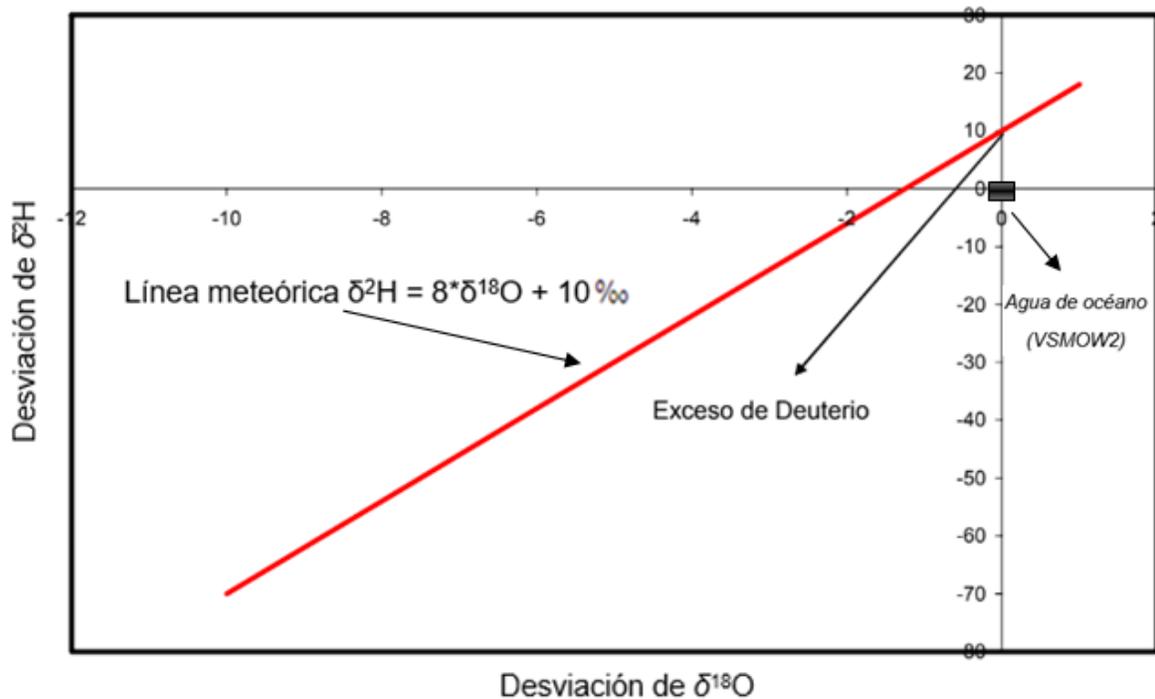


Figura 3. Línea Meteórica Mundial. Modificada de (Gonfiatini & Araguas 1988; Camacho & Guzmán, 2005).

La línea meteórica, no pasa sobre el punto que representa la composición isotópica del agua de océano como consecuencia de los efectos cinéticos que ocurren durante la evaporación en el océano, como lo son las condiciones de desequilibrio en las que se produce el primer paso del ciclo del agua (mayor evaporación). El grado de empobrecimiento en isótopos pesados depende principalmente de, la temperatura de formación de la precipitación (Gonfiatini & Araguas 1988).

La variación relativa de la composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ con respecto a $\delta^2\text{H}$ cuando el agua ha estado sometida a un proceso de evaporación da como resultado líneas con pendientes entre 4 y 6 con valores de la ordenada menores a 10 (Valenzuela *et al.*, 2013). Las aguas sometidas a evaporación tienen un enriquecimiento inicial rápido en isótopos pesados, que tiende a alcanzar un valor estacionario dependiendo de la humedad relativa en la atmósfera y la composición isotópica del vapor atmosférico (Gonfiatini & Araguas 1988). También al aumentar la salinidad en el agua la presión de vapor disminuye y las moléculas de agua pierden movilidad al quedar sujetas a la esfera de hidratación de los iones, dificultando el intercambio isotópico en el equilibrio agua vapor⁶.

La línea meteórica es la mejor interpretación de resultados de los análisis isotópicos de muestras de agua, representando los valores isotópicos observados.

⁶ Consulta en: <http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html>



*“Pasan los claros ríos y las fuentes y pasan los arroyos
bullidores: nunca a su origen vuelven las corrientes, que entre
guijas nacieron y entre flores: con incesante afán y con presura
buscan allá en el mar su sepultura.”*

José Joaquín Pesado

(Canto de Netzahualcóyotl)

Capítulo 2. CICLO GLOBAL DEL AGUA.

2.1 Generalidades del agua.

El agua; es un líquido incoloro, casi inodoro e insípido. Su punto de fusión es de 0°C (32°F) y su punto de ebullición es de 100°C (212°F) (Snoeyink & Jenkins, 1990). Se formó durante un proceso de fusión termonuclear, probablemente desde la formación de la tierra. La mayoría del agua del planeta se encuentra química y físicamente confinada en rocas y minerales dentro de la corteza y el manto terrestre: también se almacena en los océanos en forma de agua salina.

El agua, es la responsable del régimen climático global pues tiene características moleculares anómalas (inusuales)⁷:

- Cuando pasa de estado líquido a sólido, se expande, a diferencia de la mayoría de los sólidos que se expanden al pasar del estado sólido al líquido.
- Su punto de congelación es inferior de lo que podría esperarse y se congela de tal forma que su estructura es menos densa que su estado líquido a partir del cual se forma; en comparación a las especies relacionadas con ella, en las cuales la mayoría de los sólidos son más densos que sus líquidos.
- Es un líquido que se transforma en gas cuando la temperatura alcanza 100°C o más, más arriba de lo esperado en los dihidruros comparados.
- Tiene una tensión superficial y una constante dieléctrica mayor que cualquier líquido común (excepto mercurio).
- Es un disolvente excelente, gracias a su carácter polar, puede disolver pequeñas o grandes cantidades de casi todos los sólidos o gases con los que se pone en contacto (Snoeyink & Jenkins, 1990).

⁷ Características anómalas al comparar el agua con los dihidruros de los elementos en la misma familia de la tabla periódica que el oxígeno (H₂Se, H₂S, H₂Te).

El agua, es la única sustancia que se puede encontrar sobre nuestro planeta en tres estados de agregación (en condiciones normales de presión y temperatura): gaseoso, líquido y sólido.

La molécula de agua, es la unión covalente de dos átomos de hidrógeno con uno de oxígeno. Se encuentra saturada desde el punto de vista de sus valencias ordinarias, con dos cargas negativas del oxígeno y una positiva de cada hidrógeno (Snoeyink & Jenkins, 1990). En su estructura el átomo de oxígeno tiene su octeto completo ya que el hidrogeno aporta su único electrón combinándose con los seis electrones del oxígeno, de esta manera la molécula se estabiliza y la configuración adquiere una forma tetraédrica (Figura 4) teniendo una repulsion de pares de electrones libres más grande que la repulsión entre los pares de electrones del enlace covalente oxígeno-hidrógeno.

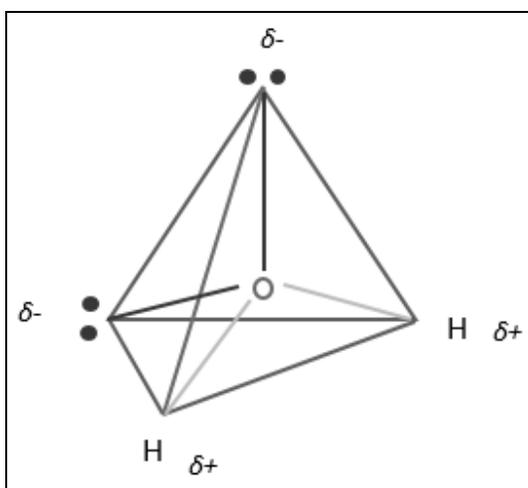


Figura 4. Estructura de la molécula del agua. Modificado de (Raya, 2003).

El oxígeno tiene una electronegatividad más alta que el hidrógeno por lo tanto los electrones en la molécula del agua se comparten de manera desigual durante la formación de enlaces covalentes entre el oxígeno (parcialmente negativo) y el hidrógeno (parcialmente positivo). Debido a ésta distribución de las cargas, el agua es una molécula altamente bipolar, (el ángulo de enlace entre un átomo oxígeno y los dos átomos de hidrógeno es de 105°). La carga parcial negativa existente en el átomo de oxígeno en una molécula de agua, atrae a la carga parcial positiva

existente en el átomo de hidrógeno de otra molécula de agua. Debido a la presencia de los pares de electrones sin compartir, de esta atracción se forma una interacción débil conocida como enlace por puente de hidrógeno, en el caso del agua se mantienen unidas dos o más moléculas gracias a estos enlaces (puente de hidrógeno) formando grupos o cadenas (Figura 5).

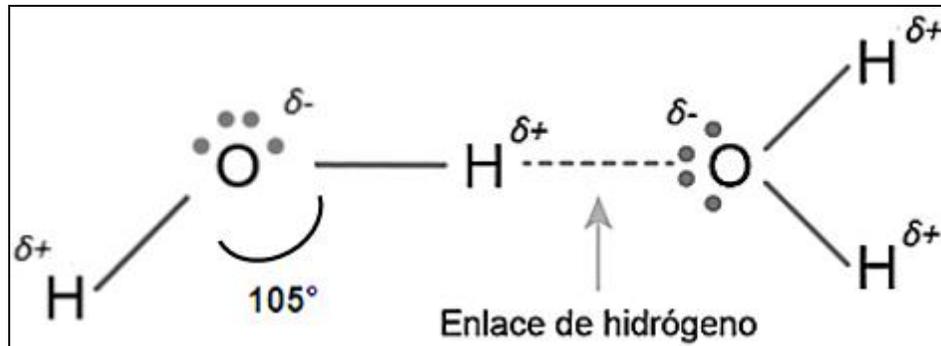


Figura 5. Molécula de agua en formación de puentes de hidrógeno. Modificado de (Snoeyink & Jenkins, 1990).

El agua, en su carácter bipolar, puede rodear a un ion de carga positiva con la parte negativa de su molécula o el caso inverso, aislando a éste ion de los que lo rodean y neutralizando las fuerzas de atracción que mantienen la estructura cristalina. El ion hidratado puede dejar el retículo cristalino desplazándose hacia la disolución, convirtiéndose en un ion disuelto (Snoeyink & Jenkins, 1990). Así, en el ciclo hidrológico, el agua establece contacto con los gases de la atmósfera, actuando como disolvente.

El hielo flota sobre el agua ya que la densidad del agua sólida es menor que la densidad del agua líquida; a 0°C , la densidad del agua líquida es de 0.99987 g/mL , mientras que la del agua sólida es 0.917 g/mL ; este fenómeno se da por la propiedad de las moléculas de agua de atraerse mutuamente, siendo máxima esta atracción a 4°C , temperatura donde se alcanza la máxima densidad, la densidad del agua líquida a ésta temperatura es de 1.00000 g/mL (Modificado de Rodríguez, s.f).

El agua, tiene efectos químicos (aporte importante para la existencia de ciclos similares al del agua, como el del Nitrógeno), físicos (regulación de la temperatura) y biológicos (aporte en el equilibrio ecológico) sobre el ambiente. Tiene un papel fundamental en el balance de energía de la tierra (Jiménez, 1994).

Las propiedades del agua han provocado que sea esencial para los seres vivos y gracias al incremento poblacional la demanda del agua ha aumentado. La necesidad del hombre por satisfacer sus necesidades llevó a los seres humanos al estudio del agua en sus diferentes aspectos provocando la creación de la hidrología como ciencia, para el aprovechamiento de dicha sustancia.

2.2 Hidrología.

La hidrología es una palabra de origen griego compuesta de dos partes “hidros” que significa agua y “logos” que se traduce por tratado o ciencia. Por lo anterior la hidrología es la ciencia del agua (Campos, 1998).

Según la Organización Meteorológica Mundial (OMM) la hidrología es la “ciencia que estudia las aguas superficiales y subterráneas de la tierra, su aparición, circulación y distribución, tanto en el tiempo como en el espacio, sus propiedades biológicas, químicas y físicas, y sus reacciones con el entorno, incluida su relación con los seres vivos” (Unesco, 2012).

Esta ciencia apareció a finales del siglo XIX y se empezó a considerar a partir de la tercera década del siglo XX, después de que comenzó a surgir una preocupación por la medición y análisis de las propiedades de agua. De esta manera se sabe que el océano contiene 97.13% del agua en la corteza terrestre. Los casquetes polares contienen el 2.24%, el agua subterránea corresponde al 0.61% y los ríos, lagos y corrientes representan el 0.02% total del agua (Figura 6). El océano, presenta un contenido en isótopos estables bastante uniforme y el punto de partida y de llegada en el ciclo hidrológico (Gonfiantini & Araguas, 1988; Snoeyink & Jenkins, 1990), es la reserva más grande de agua que abastece la tierra.

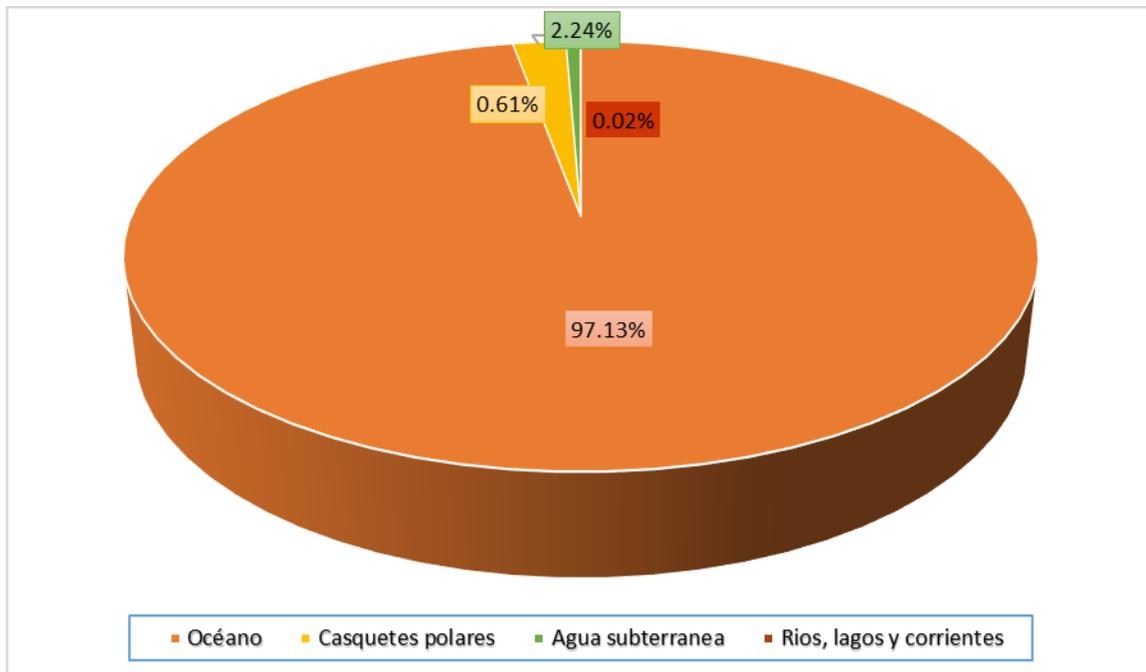


Figura 6. Gráfico del contenido de agua total en la corteza terrestre. Datos obtenidos de Gonfiantini & Araguas, 1988.

Los estudios que se hacen del agua no solo se basan en la hidrología, sino que hay más ciencias que participan, como la meteorología que se encarga del estudio de la atmósfera, una pequeña cantidad, pero muy importante del agua se presenta en estado gaseoso en la atmósfera que es importante para su estudio en la hidrología (Modificado de Geldern & Barth, 2012).

Dentro de la hidrología se encuentran diversas ramas (Campo, 1998) como lo son:

- Hidrometeorología: Es el estudio de los fenómenos meteorológicos en relación directa con la Hidrología.
- Potamología: Es el estudio de los ríos, riberas, torrentes y arroyos (aguas superficiales).
- Hidrometría: Es el estudio de la medida y el análisis de las corrientes del agua.
- Limnología: Estudio de los lagos.
- Oceanografía: Estudio de los océanos.

- Pedohidrología: Estudio del agua en la primera capa del suelo.
- Hidrogeología: Se refiere al estudio de las aguas subterráneas.
- Biohidrología: Ciencia del agua como medio biológico.
- Hidrografía: Es la ciencia que trata del estudio y descripción de las aguas que existen sobre la superficie terrestre.
- Criología: Estudio del agua sólida en forma de nieve y hielo.
- Glaciología: Estudio de la formación, del movimiento y características de los glaciales.
- Crenología: Estudio de los manantiales.
- Hidroquímica: Estudio de las propiedades químicas del agua.

Conforme a lo mencionado la hidrología, también se puede definir como la ciencia que estudia el ciclo del agua y su circulación tanto en el subsuelo como en la superficie, tomando en cuenta sus tres estados de agregación.

2.3 Ciclo hidrológico.

En la naturaleza, el agua presenta un constante dinamismo provocando que se lleve a cabo un proceso de diferentes fases o etapas que genera un ciclo, pues su inicio ocurre en donde posteriormente finaliza y sus procesos ocurren en forma continua.

El ciclo del agua o ciclo hidrológico “se puede definir como el conjunto de trayectorias que describe el agua en la naturaleza, con independencia del estado en que se encuentre” (Chico, 2016). Éste ciclo es un proceso por el cual se abastecen de agua, animales, plantas y el hombre. Fue descubierto en el siglo XVII cuando los científicos franceses Perrault y Mariotte realizaban mediciones en un sótano de la altura de precipitación anual en la cuenca del Río Sena y del agua infiltrada en el subsuelo, estas mediciones les condujeron a la conclusión de que las aguas subterráneas y fluviales se originan exclusivamente en las lluvias Modificado de (Werner, 1996).

Toda gota de agua recorre un circuito, el cual se cierra por distintas vías. La lluvia recorre este circuito que finaliza y vuelve a iniciar cuando es lluvia nuevamente. De esta manera en el ciclo hidrológico la circulación global del agua se puede realizar entre la superficie terrestre, los océanos y la atmósfera. El ciclo hidrológico es el responsable de las condiciones moderadas y favorables de la temperatura en la tierra y junto con la radiación solar constituyen el soporte básico para el origen de la producción biológica primaria (Figura 7).

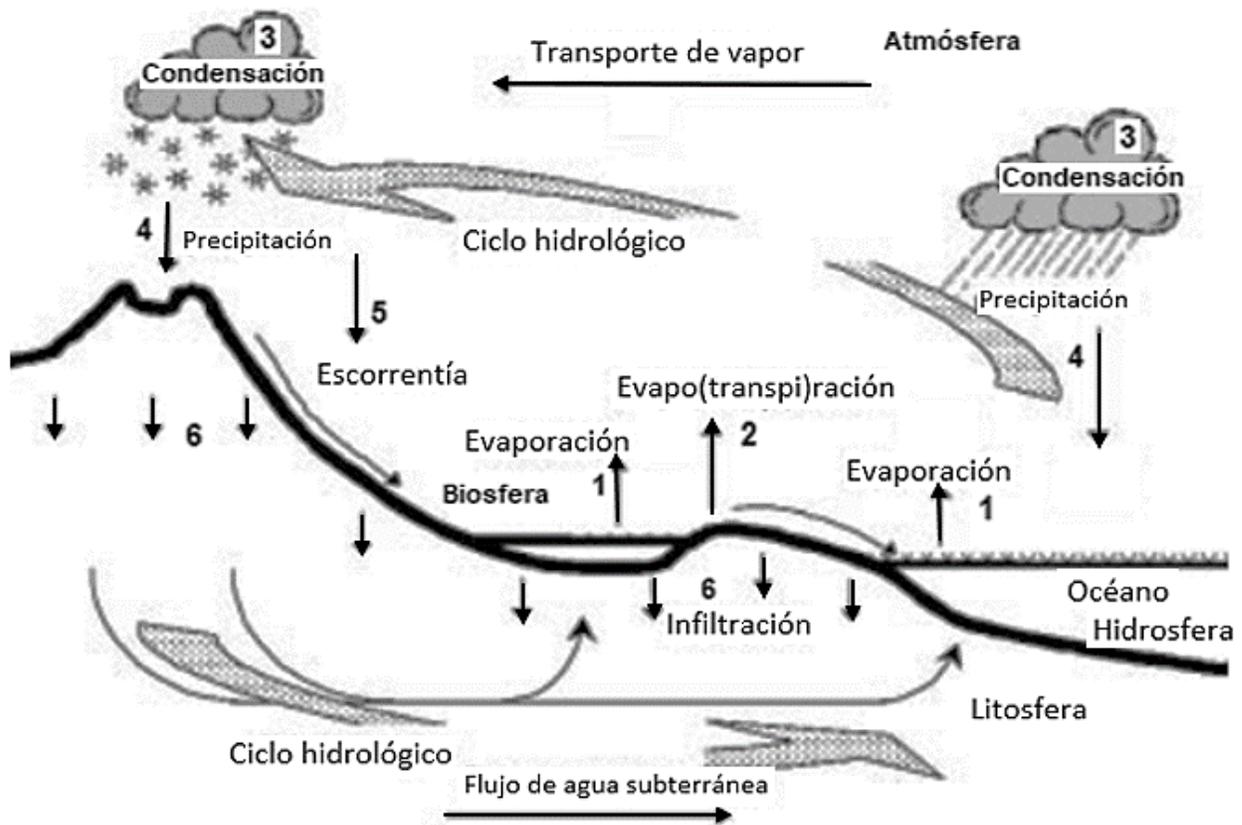


Figura 7. Representación esquemática del ciclo global del agua. Modificado de (Mook, 2002)

Los procesos más importantes producidos en el ciclo hidrológico son:

1. La evaporación.
2. La transpiración.

3. La evapotranspiración.
4. La condensación.
5. La precipitación.
6. La escorrentía.
7. La infiltración.

Todos estos procesos forman dicho modelo conceptual que describe el almacenamiento y movimiento del agua entre la biosfera, atmósfera, litosfera e hidrosfera (Figura 7).

Debido al calentamiento solar, constantemente se está desprendiendo vapor desde las masas de aguas continentales y oceánicas, el cual se incorpora a la atmósfera y es desplazado por el viento existente en el planeta. Cuando el vapor de agua se enfría, se condensa en pequeñas gotas que forman las nubes y la niebla, las cuales posteriormente darán como resultado precipitaciones de lluvia, granizo o nieve. Dependiendo de la temperatura que haya durante la precipitación parte del agua puede evaporarse nuevamente y puede regresar a los océanos, continentes o mantenerse en el aire, modificado de (Ordoñez, 2011).

La parte del agua que precipita y llega a los suelos continentales sigue diversos caminos:

- Puede ser interceptada por la vegetación.
- Puede almacenarse en la superficie y formar parte del agua de suelo en forma de charcos, y lagunas, o fluir en la superficie como manantial, de la misma manera puede llegar a recargar acuíferos. También se puede almacenar en fase sólida formando parte de glaciares polares y continentales y casquetes polares.
- Puede entrar a formar parte del flujo subterráneo y formar parte de la escorrentía superficial, la cual forma los ríos que llevan el agua a los lagos y finalizan en el mar.

- Se puede infiltrar penetrando dentro del suelo y formando parte del flujo subterráneo.

Cualquier camino que tome el agua regresará a ríos, océanos, manantiales o cualquiera que haya sido su origen y su regreso será explicado por los procesos del ciclo hidrológico, modificado de (Ordoñez, 2011; Raya, 2003; Werner, 1996).

Los procesos hidrológicos son los procesos que se desarrollan y forman parte del ciclo hidrológico del agua, afectando la distribución de la misma (agua) alrededor del planeta (Modificado de Chereque, 1989).

2.3.1 Evaporación.

Para que exista el proceso de evaporación debe existir un cambio de estado del agua, de líquido a vapor y esto se hace posible teniendo el aporte necesario de energía para romper la atracción intermolecular de las partículas del agua.

La evaporación depende en demasía de la temperatura, ya que, si aumentamos la energía calorífica del agua líquida, las moléculas comienzan a tener movimientos vibracionales siendo cada vez mayor la agitación molecular. De esta manera se vencen las fuertes barreras marcadas por la tensión superficial y las moléculas pasan al aire como partículas de vapor penetrando en la atmósfera, modificado de (Cuadrat, 2004).

La evaporación es inducida por la energía solar, solo puede ocurrir cuando el agua se encuentra disponible, en los océanos depende exclusivamente de la energía proporcionada y de las condiciones atmosféricas (Figura 8). En cambio en la tierra se encuentra limitada por el agua disponible. Solo en los océanos hay aproximadamente siete veces más evaporación que desde la superficie terrestre. (Davis, 2005).

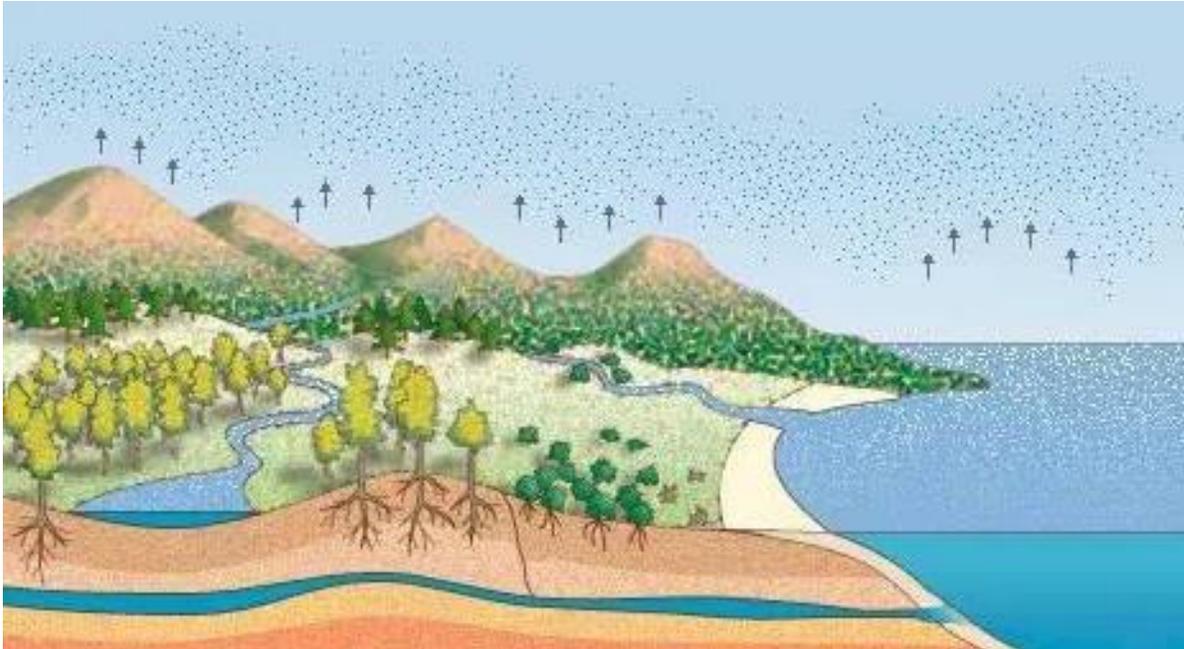


Figura 8. Esquemización de la evaporación en el ciclo del agua. Reproducido de <https://karenguzmanrivera.wordpress.com/2008/10/27/jnvndnodjszd/>

2.3.2 Transpiración.

La evaporación a través de las hojas es otra vía por medio de la cual el agua llega a la atmósfera, es realizada por las plantas y se denomina transpiración (Figura 9). En este proceso ocurre una emisión o pérdida de agua de las plantas durante la alimentación de las mismas, en forma de vapor.

Existe extracción de agua del suelo por las raíces de las plantas; el agua pasa a través de dichas raíces y es transferida al exterior por medio de los estomas. Ocurre principalmente durante la fotosíntesis, cuando las estomas de las hojas están abiertas para la transferencia de dióxido de carbono y oxígeno (Davis, 2005).

Este proceso hidrológico (transpiración) dependerá de las características de la planta, de la atmósfera, del clima y de las condiciones de humedad del suelo. La transpiración se debilita con el frío ya que las plantas cuentan con un mecanismo de defensa que evitan dicha pérdida de agua, a partir de los 45°C la planta comienza a marchitarse y los mecanismos de defensa comienzan a debilitarse modificado de (Mook, 2002).

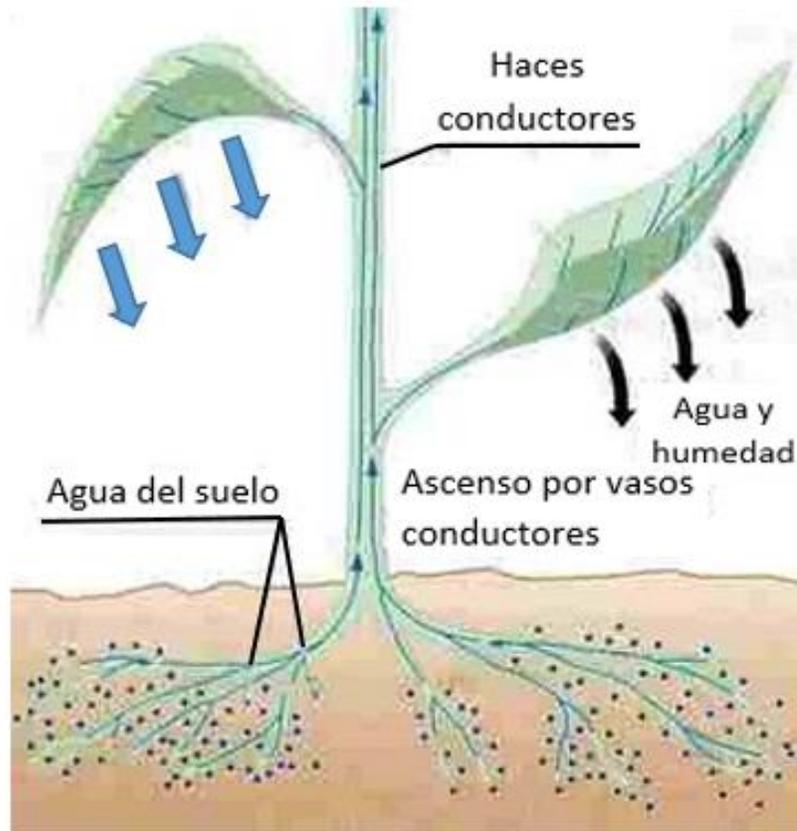


Figura 9. Transpiración. Reproducido de <https://biogeodemagallanes.wikispaces.com>

2.3.3 Evapotranspiración.

Este proceso se define como la pérdida de humedad del suelo por la transpiración de las plantas y por la evaporación directa (Raya, 2003). Parte del agua infiltrada no llega a la zona del suelo que está llena de agua en los poros (zona no saturada), sino que es interceptada en la zona donde los poros están en su mayoría llenos de aire (zona saturada), en esta zona el agua se evapora volviendo a la atmósfera y se consume en la transpiración de las plantas. La evapotranspiración (Figura 10) está limitada por el agua disponible.

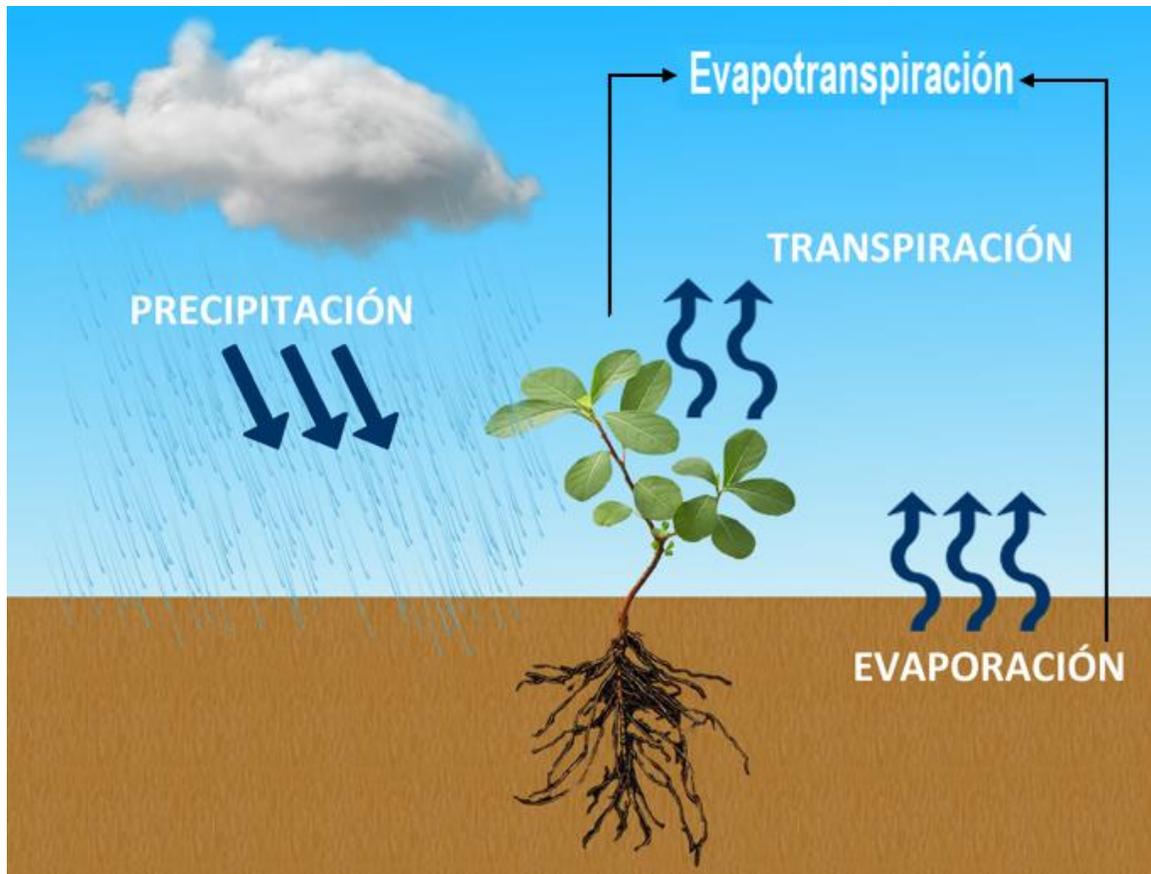


Figura 10. Evapotranspiración. Modificado de <https://www.veto.cl/blog/la-evapotranspiracion-y-su-efecto-en-la-agricultura.html>

2.3.4 Condensación.

Cuando ocurre un cambio de estado del agua de vapor a líquido se dice que hubo condensación, este cambio se produce por la existencia de un equilibrio entre el volumen del aire, la humedad, la presión y la temperatura (Raya, 2003) existente en el sistema.

Un fenómeno importante para que ocurra la condensación es el descenso de la temperatura. De esta manera, una vez que el vapor de agua se encuentra en la atmósfera, es condensado por el decremento de temperatura formando diferentes formas de precipitación como el rocío, la escarcha, la niebla, las nubes (Figura 11) que al estar lo suficientemente saturadas de agua precipitan en forma de lluvia.

Toda masa de aire que es sometida a un movimiento ascendente sufre una presión atmosférica cada vez menor, pues la presión disminuye con la altitud, esta masa de aire aumenta su volumen provocando que la temperatura descienda (ya que es un proceso adiabático). Esto significa que con un aumento de volumen en un gas existe un trabajo de expansión originando una disminución de temperatura; este proceso se produce a expensas de la energía interna, no existiendo aporte de calor externo (Raya, 2003).



Figura 11. Esquemática de la condensación en nubes, producida por el descenso de la temperatura influenciada por el viento; de la infiltración de aguas superficiales y de la escorrentía del agua. Modificado de Enciclopedia Microsoft Encarta Online 2009.

2.3.5 Precipitación.

Según el diccionario de la Real Academia Española; la precipitación es el agua procedente de la atmósfera, y que en forma sólida o líquida se deposita sobre la superficie de la tierra (Figura 12). La precipitación es provocada por un cambio en la temperatura o la presión. Para que exista la precipitación, es necesario que el vapor de agua atmosférico se condense (Ordoñez, 2011).

En términos generales, no toda la precipitación llega a los cuerpos de agua o al suelo; una parte se evapora durante su caída, otra es retenida por la vegetación o por las estructuras construidas por el hombre (carreteras, edificios, casas, etc.) y otra parte penetra bajo la superficie (Campo, 1998).

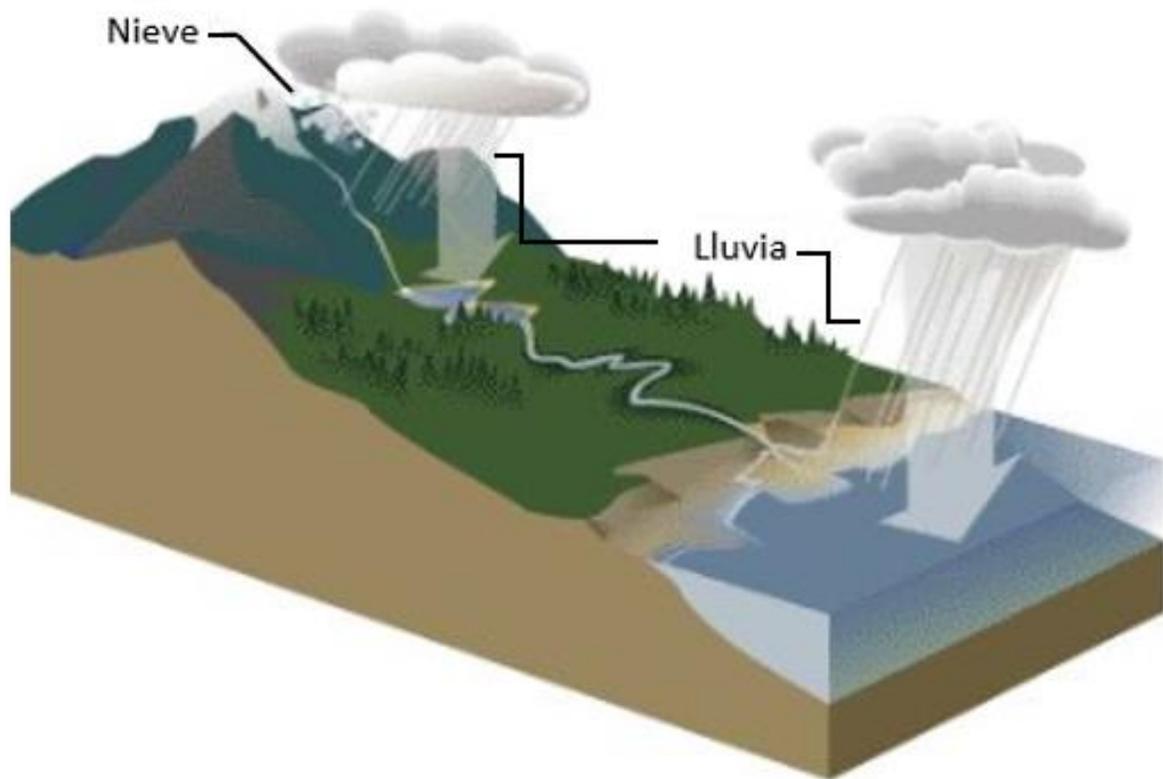


Figura 12. Esquemización de la precipitación en el ciclo hidrológico. Fuente: http://www.voyagesphotosmanu.com/funciones_atmosfera.html

2.3.6 Escorrentía.

La escorrentía (Figura 11) es una porción de agua líquida que no es evaporada, interceptada o filtrada a grandes profundidades, existen diferentes clasificaciones de escorrentía:

- Escorrentía superficial: Se presenta cuando el agua precipitada se desliza sobre la superficie como río hasta alcanzar una laguna o el mar.
- Escorrentía hipodérmica: Es la porción de agua que logra infiltrarse, deslizándose cerca de la superficie y reapareciendo en forma de manantiales.
- Escorrentía subterránea: Es cuando el agua logra llegar a una zona saturada y con el tiempo puede alcanzar un cuerpo de agua superficial.

La escorrentía puede tener diferentes duraciones dependiendo del lugar en donde se origine y de la estación del año en que se encuentre; así mismo puede ser constante, es decir que no cesa nunca.

2.3.7 Infiltración.

Ocurre el proceso de infiltración (Figura 11) cuando el agua de las precipitaciones logra penetrar el suelo, almacenándose en la tierra en forma líquida y sólida, para así ocupar algunos de los espacios vacíos que existen en el suelo. Se almacena duran diferentes periodos de tiempos según las condiciones del subsuelos, pero volverá al ciclo hidrológico por movimiento ascendente de capilaridad o para alcanzar ríos y océanos (Raya, 2003).

2.4 Isótopos estables en el ciclo hidrológico.

Los isótopos son esenciales participantes en el ciclo hidrológico pues en cada una de sus etapas, se registra un cambio pequeño y consistente en la concentración de isótopos estables de hidrógeno y oxígeno en agua, tan singular como una huella dactilar.

Los primeros estudios sobre los isótopos del agua se referían al agua de mar y de lluvia. Posteriormente en 1953, Friedman realizó investigaciones sobre la relación de $^2\text{H}/^1\text{H}$ en las aguas naturales. Dansgaard en 1964, observó variaciones de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en la precipitación global; en sus primeras investigaciones sentó las bases para la aplicación de los métodos isotópicos en los estudios hidrogeológicos y explicó las variaciones isotópicas a través de los llamados “efectos”, en términos de relaciones empíricas que involucran parámetros meteorológicos y geográficos (Depeña & Panarello, 2008).

Se pueden utilizar isótopos estables como trazadores para detectar un cuerpo de agua. Por ejemplo, se puede seguir el agua de lluvia a través de la escorrentía teniendo conocimiento de la relación isotópica de los átomos de hidrógeno y oxígeno.

Cuando la precipitación es la fuente principal de un caudal, el agua superficial puede reflejar una aproximación isotópica del promedio de dicha precipitación. También, cuando una nube se aleja de una costa o fuente de producción de vapor, los isótopos pesados se comienzan a empobrecer los cuales van a condensar en razón a su mayor masa.

En un acuífero, la concentración de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en el agua depende del momento en que el agua que recarga a dicho acuífero, sale del océano hasta que queda aislada del medio exterior; en comparación con la que es infiltrada en la que la concentración de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ no cambia con el tiempo a menos de que haya una mezcla de agua de diferentes concentraciones o alguna situación inusual que ocasione cierta alteración (Modificado de Camacho & Guzmán, 2005).

Existen parámetros que afectan a la variación de la composición isotópica del agua de precipitación, como; el efecto estacional, la precipitación en invierno está más empobrecida en isótopos pesados ($\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$) en comparación con los ocurridos en verano; el efecto continental, los contenidos isotópicos de la precipitación son normalmente más bajos en el interior del continente que en localidades próximas a la costa, considerando una misma latitud; el efecto altitud y latitud, los contenidos de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en la precipitación disminuyen con la altitud y conforme la latitud aumenta la concentración de los isótopos pesados disminuye (Raya, 2003).



8

“Este bellissimo sistema compuesto por el Sol, los planetas y los cometas no pudo menos que haber sido creado por consejo y dominio de un ente poderoso e inteligente... El Dios supremo es un ser eterno, infinito, absolutamente perfecto.”

Issac Newton

⁸ Pintura de Vladimir Kush. Amanecer en el océano (1965).

Capítulo 3. INTERACCIÓN DE LA MATERIA CON LA ENERGÍA.

3.1 La luz y su interacción con la materia.

Podemos definir que la luz visible es una radiación electromagnética a la cual el ojo es sensible. La sensibilidad de los observadores puede variar, pero en general un humano puede observar la radiación en la gama de las regiones del UV-Visible (400nm a 700nm) y en ocasiones la región IR⁹ (Halliday *et al.*, 1995; Skoog *et al.*, 2005). La luz, se mueve a través del vacío a una velocidad de 2.9979259×10^8 m/s, llamada velocidad de la luz (Brown, 2004).

En forma genérica, se le puede describir a la luz como la radiación propagada en forma de ondas, modificado de (Sirlin, 2006). La luz, interactúa con la materia cuando un haz de luz incide sobre un determinado objeto generando una transferencia de energía radiante, esta transferencia va a depender de las características del objeto utilizado (Figura 13), (modificado de Cruz *et al.*, 1991).

En 1672, Sir Isaac Newton hizo experimentos de óptica, en los cuales demostró que la luz blanca¹⁰ está formada en realidad por luz de todos colores. Con un prisma la descompuso y con su disco cromático la sintetizó (Aguilar *et al.*, 2014; Skoog *et al.*, 2005). Un prisma tiene normalmente 5 caras, dos son esmeriladas y 3 pulidas para dar paso a la luz. (Bruce, s.f).

Cuando la luz blanca (luz solar o luz procedente de una lámpara incandescente) pasa a través de un prisma se dispersa en una gama continua de colores; del violeta sale el azul, del azul el verde y así sucesivamente sin la presencia de espacios (Figura 13). Este arcoíris de colores es denominado espectro continuo (Brown *et al.*, 2004).

⁹ La región IR que puede identificar un humano promedio apenas excede los 700nm.

¹⁰ Un rayo de luz blanca está formado por componentes de casi todos los colores del espectro visible con intensidades aproximadamente uniformes. Al observar uno de estos rayos con el ojo humano, se percibe blanco en lugar de los colores individuales (Halliday *et al.*, 2002).

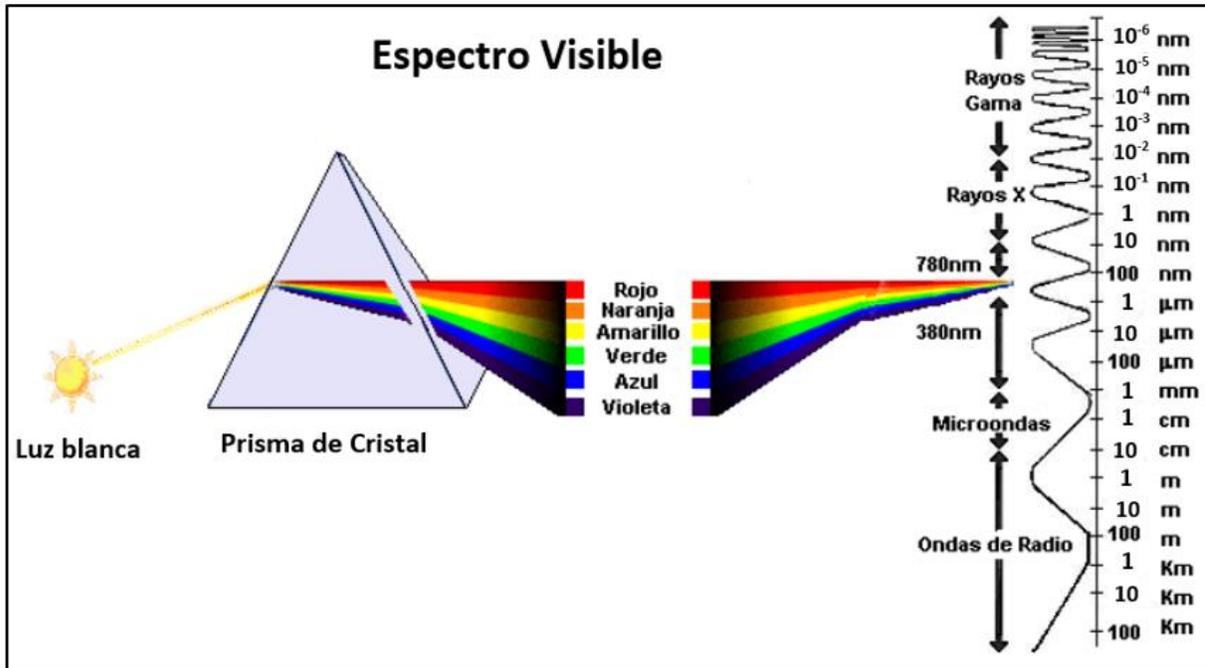


Figura 13. Descomposición de la luz blanca. Interacción de un haz de luz con un prisma de cristal.

Reproducido de www.fisica.unam.mx/personales/rbarrera/pdf/tesis/ackf-pol.pdf, pág. 13.

La luz pasa de un medio a otro (interacción luz-materia) ocurriendo diferentes fenómenos. Los principales son (Figura 14):

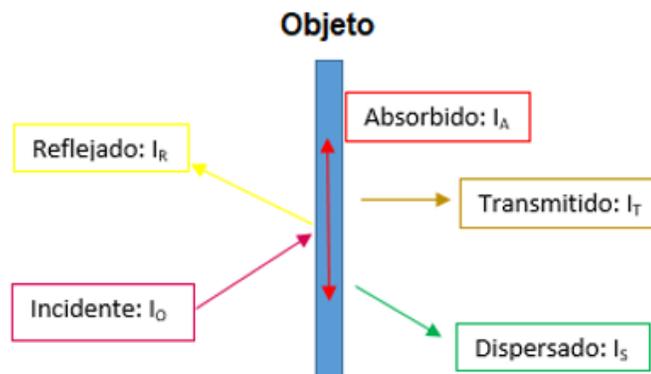


Figura 14. Interacción de la luz con la materia. Fuente: Elaboración propia.

En donde:

- Reflexión (I_R): Ocurre cuando las ondas electromagnéticas se topan con una superficie que no absorbe la energía radiante. La onda, llamada rayo incidente

se refleja produciendo un haz de luz, denominado rayo reflejado como se muestra en la (Figura 15), (Sirlin, 2006). Un rayo reflejado, se encuentra en el plano de incidencia. El ángulo de incidencia se expresa como θ_1 y será igual al ángulo de reflexión el cual se expresa como θ_2 (Halliday *et al.*, 2002).

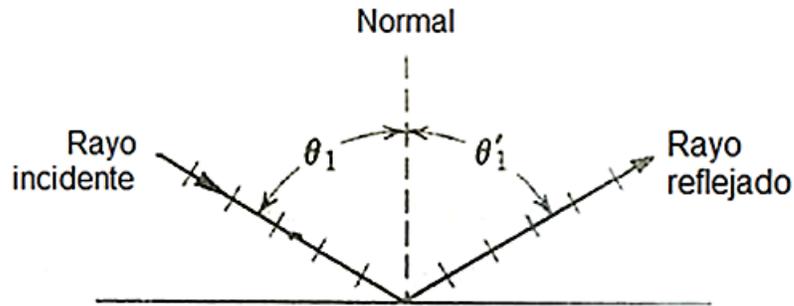


Figura 15. Reflexión de la luz. Reproducido de Halliday *et al.*, 1995.

- **Dispersión¹¹ (I_S):** Descomposición de la luz a sus diferentes longitudes de onda por la acción del medio de propagación (Figura 16). Cuando la luz atraviesa un objeto, el rayo de salida ya no es paralelo al rayo incidente y gracias a la dispersión puede separar las diferentes longitudes de onda contenidas en un haz incidente y formar un espectro (Sirlin, 2006).

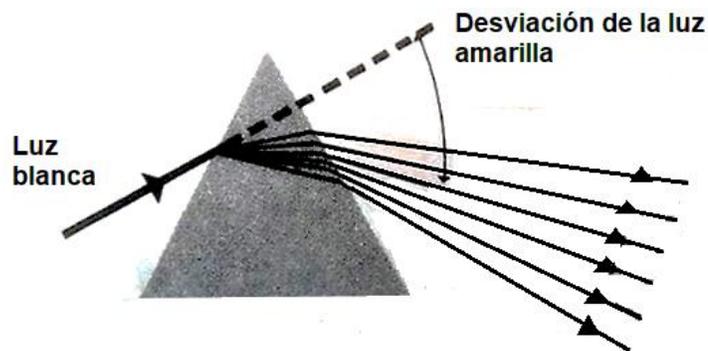


Figura 16. Luz dispersada cuando un haz de luz atraviesa un prisma. Reproducido de Sears *et al.*, 1988.

¹¹ Definición obtenida del diccionario de la Real Académica española.

- Absorción¹² (I_A): Pérdida de la intensidad de una radiación al atravesar un medio. Es un proceso en el que la energía electromagnética se transfiere a los átomos, iones o moléculas constitutivas del medio. La absorción promueve a estas partículas, pasando de su estado fundamental (baja energía) a uno o varios estados excitados (E) de energía más elevada (Skoog & Leary, 1992), como se muestra en la Figura 17.

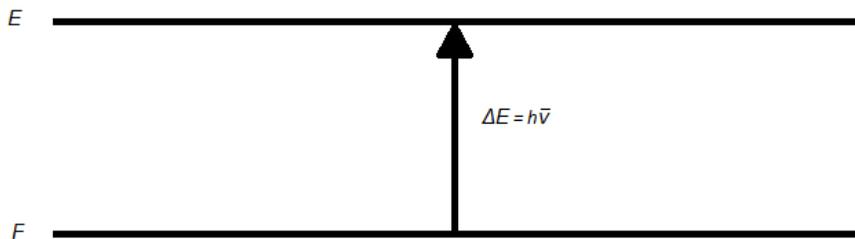


Figura 17. Excitación por absorción de una radiación electromagnética. Reproducido de Watty, 1982.

En dicha excitación las especies absorben una cantidad de energía $h\nu$ ¹³ exactamente igual a la diferencia de energía ΔE entre los estados fundamentales y excitados (ecuación 7).

$$\Delta E = E_{\text{excitado}} - E_{\text{fundamental}} \dots\dots\dots (\text{Ecuación 7})$$

- Transmisión (I_T): Es cuando existe una interacción de un rayo de luz a través de la materia, hay un proceso por etapas en el que intervienen como intermediarios átomos, iones o moléculas polarizados (Skoog & Leary, 1992), la radiación transmitida es refractada sin perder su trayectoria, aparentemente se produce sin cambios o alteraciones.

¹² Definición obtenida del diccionario de la Real Académica española.

¹³ Véase subcapítulo 3.2 para razón de $h\nu$.

La suma de la intensidad adsorbida, reflejada y transmitida es igual a la intensidad del rayo incidente (I_0) conforme a la ecuación 8:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \dots\dots\dots \text{(Ecuación 8)}$$

En la medida de la absorción (I_A), se basan las espectroscopias de microondas, infrarrojo (IR) y electrónica. Otras veces parte de la radiación puede ser dispersada (I_S) con o sin cambio en la longitud de onda en esta medida se basan los Rayos X, o de IR.

3.2 Radiación electromagnética (REM).

A principios del siglo XVII, se creía que la luz consistía en una corriente de alguna especie de corpúsculos que emanaban fuentes luminosas (Sears *et al.*, 1988). En 1678, Christian Huygens postuló una teoría en donde supone que la luz es una onda, pero no explica nada sobre la naturaleza de la onda.

Fresnel y Thomas Young, a principios del siglo XIX, realizaron experimentos en los que demostraron que muchos fenómenos ópticos resultaban comprensibles en función de una teoría ondulatoria, pero la explicación resultaba inadecuada con una teoría corpuscular (Sears *et al.*, 1988).

En 1864, James C. Maxwell demostró que un haz de luz consistía en campos eléctricos y magnéticos. En 1887, Heinrich Hertz demostró que las ondas electromagnéticas podían ser reflejadas, refractadas, polarizadas, etc., al igual que las ondas de luz. En 1902, Lorentz propuso una hipótesis, en donde menciona que la radiación electromagnética (REM) era creada por pequeñas partículas cargadas en la materia, lo que le valió el premio Nobel.

Einstein, en 1905, postuló que la energía de un haz luminoso se hallaba concentrada en paquetes o fotones. Fue hasta 1930, cuando se llegó a la conclusión de que los fenómenos de la propagación de la luz pueden explicarse mejor mediante la teoría ondulatoria, mientras que la interacción de la luz con la materia (fenómenos de

emisión y absorción) es un fenómeno corpuscular (Sears *et al.*, 1988). Estas dos consideraciones no son excluyentes entre sí, sino más bien complementarias.

Así, se llegó a la conclusión que la REM es una forma de energía radiante que posee una naturaleza doble (Watty, 1982):

1. Como función de onda con la cual están relacionados los fenómenos de la interacción de la luz con la materia, como la reflexión.
2. Como pequeñas partículas de energía llamadas fotones, que integran el espectro electromagnético con radiaciones de diferente energía y longitud de onda (Watty, 1982).

Desde el punto de vista ondulatorio, puede decirse que una onda electromagnética está formada de un componente eléctrico y un componente magnético que oscilan en planos perpendiculares entre sí y perpendiculares a la dirección de la propagación (Skoog *et al.*, 2008; Watty, 1982), como muestra la Figura 18.

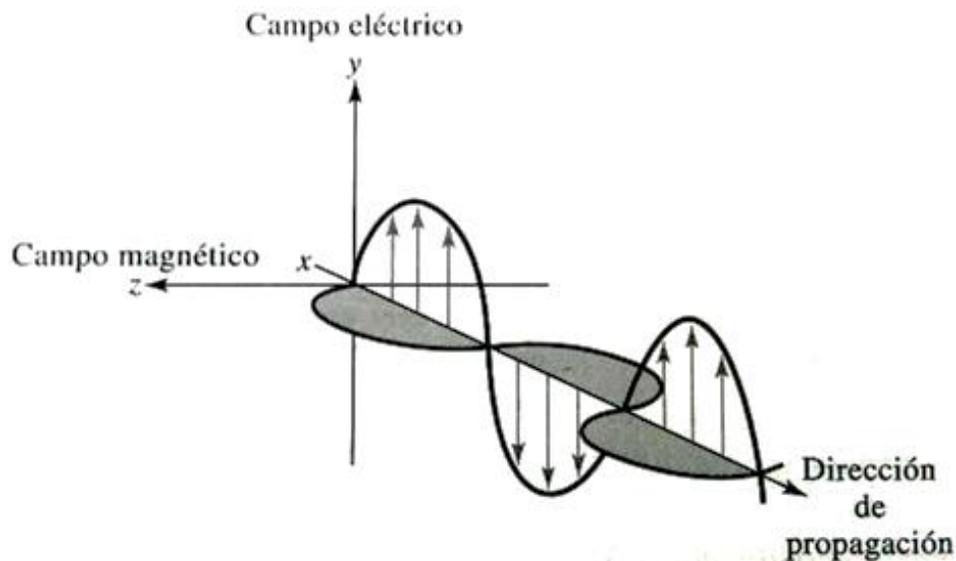


Figura 18. Onda electromagnética, propagándose en el eje x. Reproducido de Skoog *et al.*, 2005.

La onda tiene características de:

- Longitud de onda (λ): Distancia entre puntos idénticos de ondas sucesivas, la unidad de medida se da en nanómetros (nm).
- Frecuencia (ν): Número de oscilaciones que ocurren en 1s, la unidad se da en hertzio (Hz)¹⁴.
- Amplitud (A): Valor máximo del campo eléctrico.

Estos parámetros se relacionan entre sí por medio de “la ecuación 9”, la cual nos indica que la velocidad de la luz (c) y la longitud de onda (λ) dependen del medio en el cual se propaga la onda (Figura 19).

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \dots \dots \dots \text{(Ecuación 9)}$$

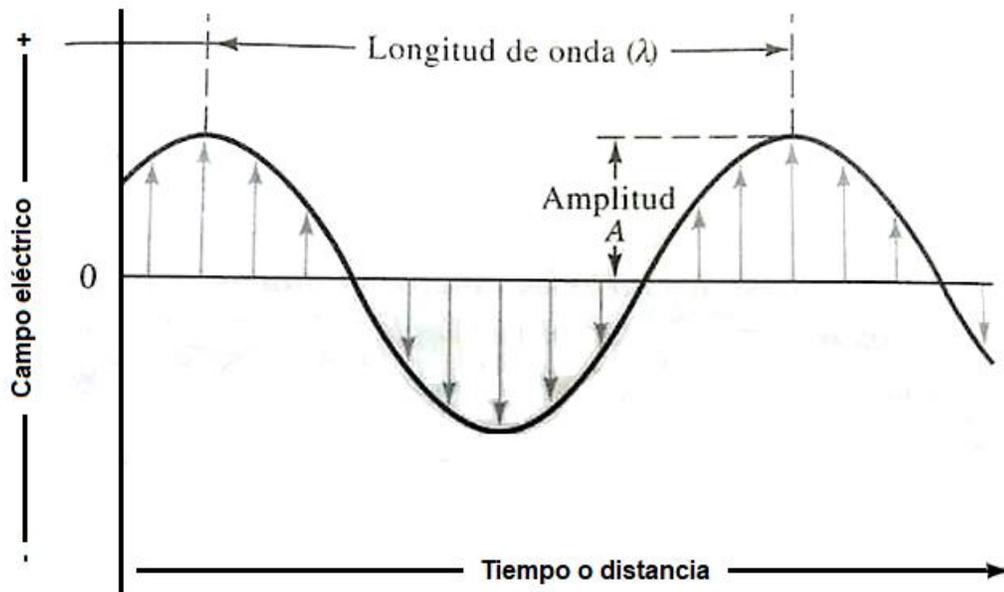


Figura 19. Onda electromagnética sinusoidal. Oscilaciones solo en campo eléctrico. Reproducido de Skoog et al., 2005.

¹⁴ 1 Hz = 1 s⁻¹. La frecuencia de un haz de luz no cambia a su paso por medios distintos (Skoog et al., 2005).

Para describir cuantitativamente interacciones de la radiación electromagnética con la materia, es necesario considerar a la luz como un flujo de partículas o corpúsculos discretos, denominadas fotones, los cuales tienen energías definidas; estas partículas viajan a la velocidad de la luz (c) y poseen una energía igual a $h\nu$, donde h es la constante de Planck ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \dots\dots\dots(\text{Ecuación 10})$$

La energía de cada fotón es directamente proporcional a la frecuencia de la radiación (ecuación 10), esta relación indica que la energía de un fotón depende de su longitud de onda (λ), de su frecuencia (ν) y número de onda ($\bar{\nu}$), de esta forma la intensidad de un haz de radiación depende de la cantidad de fotones por unidad de área (Skoog *et al.*, 2005).

Se puede clasificar a la radiación electromagnética según la frecuencia y energía de las ondas electromagnéticas como radiaciones:

- Ionizantes: rayos: x, rayos gamma, rayos beta, rayos alfa.
- No ionizantes: sistemas de resonancia magnética nuclear, láser, microondas, etc.

3.3 Espectro electromagnético.

La luz y la radiación (energía electromagnética) forman parte de un rango muy amplio que no tiene límite inferior ni límite superior, este rango se denomina “Espectro Electromagnético”.

El espectro electromagnético (Figura 20) es un contenido continuo de frecuencias, el cual se ha dividido en diferentes regiones que no tienen fronteras rígidas entre sí. Para referirse a él se utilizan los parámetros de frecuencia y longitud de onda.

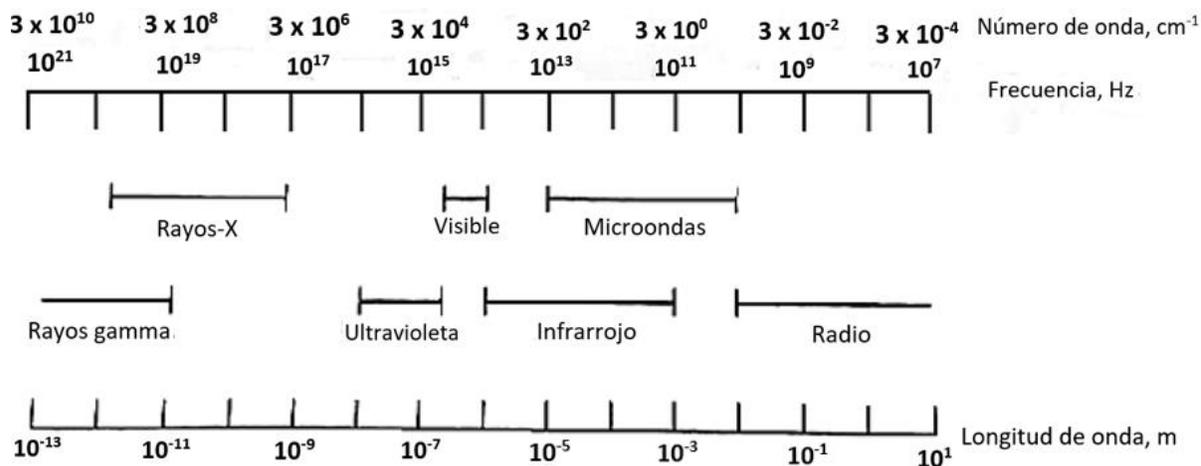


Figura 20. Espectro electromagnético Reproducido de Willard et al., 1992.

En la representación gráfica del espectro electromagnético se incluye:

- Los rayos gamma, que entran dentro de la clasificación de radiación ionizante. Tienen longitudes de onda de menos 10pm. Son los más penetrantes entre las radiaciones electromagnéticas; se pueden emitir en las transiciones de un núcleo atómico de un estado a otro y en las desintegraciones de ciertas partículas elementales (un electrón y un positrón, pueden desintegrarse en dos rayos gamma), (Halliday et al., 1995).
- Los rayos X, que son producidos al desacelerar partículas cargadas, como los electrones y también en transiciones individuales entre los electrones interiores de un átomo. Los límites de la longitud de onda van desde 0.01nm hasta 10nm aproximadamente¹⁵.
- Las radiaciones ultravioletas (1nm a 400nm), pueden producirse por las transiciones atómicas de los electrones exteriores así como en la radiación que parte de fuentes térmicas como el sol (Halliday et al., 1995). No son detectadas visualmente, pero si detectados fisiológicamente, es decir, si son suficientemente intensos provocan una sensación de calor o hasta pueden dejar una ligera mancha en la piel (bronceado).

¹⁵ 1nm = 10^{-9} m = 10^{-7} cm (Sears et al., 1988).

- El espectro de luz visible en el cual el ojo humano discrimina entre las distintas longitudes y frecuencias de ondas presente por la sensación de color:
 - Violeta y azul, longitudes de ondas cortas (450 – 500nm).
 - Verdes y amarillos, longitudes intermedias (500 – 600nm).
 - Naranja y rojo, longitudes de ondas largas (600 – 700nm).

Los límites de la longitud de onda en la región visible van desde 400nm hasta 700nm aproximadamente.

- La radiación infrarroja (IR), que se emite comúnmente por átomos o moléculas cuando cambian su movimiento vibratorio o rotatorio. Abarca longitudes de onda desde $0.7 \mu\text{m}^{16}$ hasta 1mm aproximadamente (Halliday *et al.*, 1995). El IR se divide en tres zonas:
 - IR cercano: $12800\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$
 - IR medio: $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$
 - IR lejano: $400\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$
- Las microondas, se producen regularmente por osciladores electromagnéticos en circuitos eléctricos, observándose vibraciones y rotaciones de baja frecuencia. Se encuentran entre 1mm y 1m.
- Las ondas de radio, que se producen mediante electrones que oscilan en conductores de circuitos eléctricos. Abarcan longitudes de onda mayores a 1m.

La naturaleza de todas estas radiaciones es la misma y todas se desplazan a la velocidad de la luz. Solo difieren en la frecuencia y la longitud de onda, así como en los efectos que pueden producir (Willard *et al.*, 1992).

¹⁶ $1 \mu\text{m} = 10^{-6}\text{m} = 10^{-4}\text{cm}$ (Sears et al., 1988).

La producción de la radiación electromagnética es un proceso que se lleva a cabo en todos los confines del universo (Fontal *et al.*, 2005) llegándonos así este tipo de radiaciones en todas las regiones del espectro.

3.4 Métodos espectrométricos. Espectroscopia.

Los métodos espectrométricos son un amplio grupo de métodos analíticos que se basan en las espectroscopias atómica y molecular (Skoog *et al.*, 2008). Dentro de estos métodos el que nos interesa y del cual se hablará para fines de la presente tesina es la espectroscopia.

La espectroscopia es la medición e interpretación de la radiación electromagnética absorbida o emitida cuando las moléculas, átomos o iones de una muestra se desplazan de un estado energético permisible a otro (Willard *et al.*, 1992).

Sir Isaac Newton, en 1666 realizó el primer experimento espectroscópico (como se menciona en el apartado 3.1). En 1881, Abney y Festing identificaron por primera vez las primeras vibraciones moleculares en un espectro en el infrarrojo cercano (Simbrón, 2015).

Hasta 1925 Werner Heisenberg y Erwin Schrödinger desarrollaron lo que hoy conocemos como mecánica cuántica la cual explica la naturaleza cuántica de los espectros; así en la década de los 50's las primeras aplicaciones analíticas comenzaron a realizarse gracias al desarrollo de los primeros espectrofotómetros.

Las técnicas empleadas para la medición de la radiación electromagnética absorbida, cubren el espectro electromagnético desde el lejano Infrarrojo (IR) hasta el ultravioleta. Ya que dichas técnicas se ocupan de la medición de la intensidad de la radiación, puede usarse el término fotométrico o espectrofotométrico, son términos totalmente correctos aplicados a espectroscopia (Strobel, 1982).

3.5 Espectroscopio¹⁷.

Un espectroscopio es un instrumento utilizado para producir o estudiar un espectro, en cualquier región espectral. Los primeros instrumentos espectroscópicos se desarrollaron para utilizarse en la región visible y por tanto se denominaron instrumentos ópticos (Skoog & Leary, 1992). Los espectroscopios tienen como características principales:

1. Una fuente estable de luz (energía radiante). Toda fuente de luz, se caracteriza por que cumple con diversas condiciones de estabilidad, es policromática, es decir; el color es la suma de las diferentes longitudes de onda, cumple con direccionabilidad, tiene distribución de energía espectral continua y larga vida. Por ejemplo, los láseres.
2. Un sistema analizador que suele constar de:
 - Una rendija: Por la que penetra un fino haz de luz, el cual es analizado.
 - Un monocromador: En muchos métodos es necesario variar de forma continua la longitud de onda de la luz (barrido de un espectro). Los monocromadores son diseñados para realizar barridos espectrales.
 - Un sistema óptico: Que consta de uno o más lentes delgadas. Este sistema refracta un haz paralelo de radiación sobre todos los elementos ópticos, sobre la muestra y finalmente sobre el detector. Define la dirección y enfoca el haz de luz; el material de estos lentes debe ser transparente a la luz utilizada
3. Un detector de radiación: Recibe la señal de radiación electromagnética, convirtiéndola en una señal eléctrica como resultado de los fotones que chocan con él, de la misma magnitud a la señal de radiación recibida.

¹⁷ En forma más estricta el nombre, espectroscopio, se designa a los instrumentos que permiten la visión directa del espectro por el ojo. El término espectrómetro se utiliza para instrumentos que proporcionan directamente una lectura de la longitud de onda o frecuencia de la radiación y si al mismo tiempo proporciona una medida de intensidad de la radiación se le suele llamar, espectrofotómetro (Morcillo & Orza, 1972).

4. Un sistema de tratamiento y lectura de señal: Una vez que la señal procesada por el detector es amplificada pasa a un sistema de lectura que nos ayuda a extraer la información deseada y poder leerla. Este sistema de lectura puede ser un medidor digital, una impresora, una computadora, una cámara o una combinación de diferentes dispositivos, la señal puede ser almacenada en un hardware o software.

3.5.1 Fuente de luz. Láser.

La espectroscopia y el campo de los láseres¹⁸ tienen un papel privilegiado en el desarrollo de la Química moderna. Uno de los descubrimientos tecnológicos más importantes del siglo XX es precisamente el láser, que le valió el Premio Nobel de Física a tres grandes investigadores, C. H. Townes, N. Basov y A. Prokhorov en 1961. Desde entonces, los láseres están implicados prácticamente en todos los campos de la vida cotidiana; se han aplicado en estudios cinéticos, en detección y determinación de concentraciones muy pequeñas en la atmósfera; en espectroscopia de absorción, de emisión y RAMAN. Son fuentes sumamente importantes en la instrumentación analítica debido a su elevada intensidad, a su estrecha anchura de banda y a la naturaleza coherente de su señal de salida (Skoog *et al.*, 2008).

La luz tiene propiedades amplificadoras, debido a esto, los láseres originan haces de radiación estrechos, intensos y altamente monocromáticos (anchos de banda $\geq 0.01\text{nm}$). Un láser funciona como una fuente de luz (radiación) continua o de líneas. Consiste en moléculas que son excitadas por procesos de absorción de fotones en la región infrarroja del espectro a niveles de mayor energía por medio de calentamiento o descargas eléctricas de alto voltaje, si estos materiales excitados tienen mayor probabilidad de ocupación en un nivel, la intensidad de la radiación procedente del mismo será mayor, por lo tanto, la luz emitida tendrá mayor proporción, el láser

¹⁸ El término láser es un acrónimo de "light amplification by stimulated emission of radiation" (Skoog & Leary, 1992)

combina la amplificación de la luz con la emisión estimulada en una cavidad resonante (Skoog & Leary, 1992).

El componente básico de un emisor de luz láser es la sustancia activa utilizada, ya que, de ella depende el aporte energético. La luz láser, deberá ser monocromática, colimada, angular y coherente. La Tabla 5, muestra los tipos de sustancia activa de fuente de luz láser utilizadas y sus aplicaciones.

Tabla 5. Láser y sus aplicaciones.

Láser	Tipo	λ (μm)	Potencia máxima (W)	Aplicaciones
He-Ne	Gas	0.652 1.15 3.39	0.00005-0.005	Medida de tamaño de partículas, comunicaciones, grabado de holograma.
CO2	Gas	9.6 10.6	500-15000	Cortado, marcado.
Argón	Iones gaseosos	0.488 0.514	0.005-20	Cirugía, medidas a distancia, holografía.
HeCd	Vapor metálico	0.441 0.325	0.05-0.1	Espectroscopia, espectáculos luminosos.
Rubí	Estado sólido	0.694		Taladrado, holografía.
Nd-YAG	Estado sólido	1.064	1000 2×10^8	Taladrado, cortado, vaporización.
Nd-Vidrio	Estado sólido	1.064	5×10^{14}	Taladrado, cortado, vaporización.
Diodos	Semiconductor	0.33- 0.40	0.6 1000	Lectura de códigos de barras, CD's, DVD's y comunicaciones.

Nota. El equipo Picarro L2130-i (ver 4.3.1) utiliza láser Nd-YAG. Modificada de Gómez, 2010.

Una condición importante de una fuente de luz láser, es que debe existir inversión de población, es un estado que tienen algunas sustancias activas con una estructura de niveles con ciertas características particulares. Para que se pueda alcanzar, es necesario que haya:

1. Un conjunto de (al menos 3) niveles relativamente próximos con energías $E_1 < E_2 < E_3$, uno de los cuales sea "fácilmente alcanzable" (E_3).

2. Una pareja (E_3 - E_2) con alta probabilidad de transición por emisión espontánea.
3. Que el nivel “intermedio” (E_2) sea metaestable.

La inversión de población (Figura 21) es un estado en el que el nivel de energía metaestable (E_2) está “superpoblado”, con más electrones que un nivel inferior (E_1). En esas condiciones la probabilidad de que tenga lugar una emisión estimulada es muy alta, y se pueden obtener muchos fotones coherentes (Gómez, 2010).

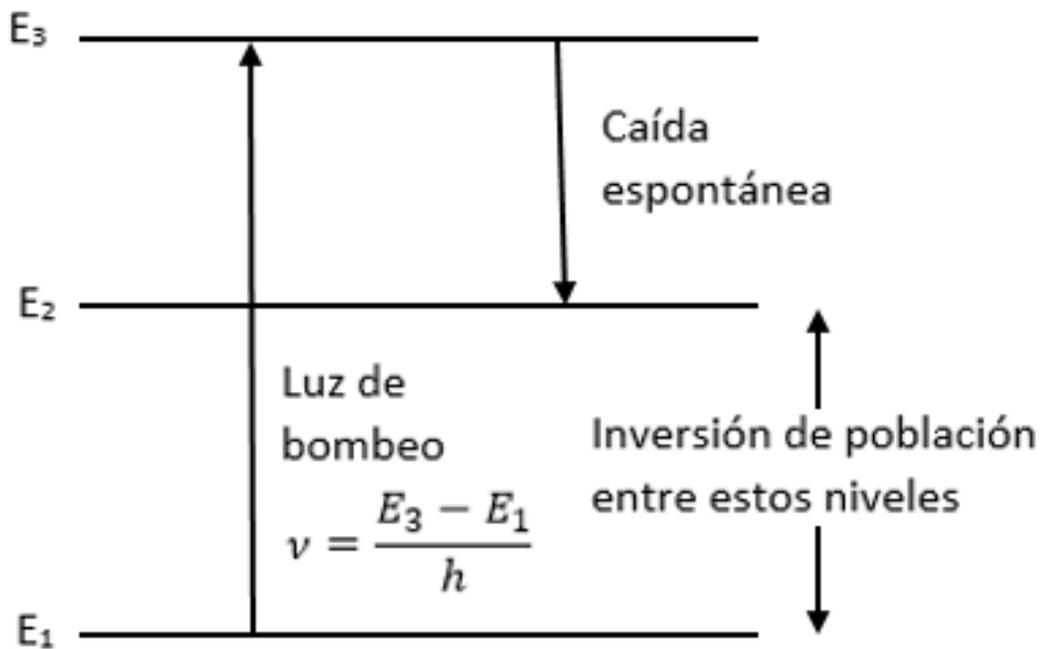


Figura 21. Inversión de población. Modificada de Gómez, 2010.

La espectroscopia láser tiene múltiples ventajas:

- La luz monocromática de un láser hace que los monocromadores sean redundantes y permite la detección selectiva de átomos o moléculas.
- La luz coherente permite análisis espectroscópicos basados en la extracción de información de fase.

- Un láser intenso promete una adquisición de datos rápida y precisa y, por lo tanto, una buena resolución temporal y sensible que se requiere para el monitoreo en línea.
- Si el láser presenta además una capacidad de ajuste de longitud de onda amplia y un ancho de línea estrecho, se puede lograr una buena resolución espectral sobre un cierto rango espectral, dando como resultado la oportunidad de análisis o detección multicomponente.

La tecnología láser y especialmente los láseres sintonizables en longitud de onda aumentan la resolución espectral y la sensibilidad espectral en varios órdenes de magnitud. Se han introducido varios esquemas de detección para estudios espectroscópicos, como la espectroscopia de absorción láser de intracavidad (Vogler, 2005).

3.6 Espectroscopia infrarroja.

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas analíticas más importantes disponibles. Se relaciona con el movimiento vibracional de los átomos de una molécula (Chang, 2008). Un espectro infrarrojo se obtiene comúnmente al pasar radiación infrarroja a través de una muestra y determinar qué fracción de la radiación incidente se absorbe en una energía particular. Una de las grandes ventajas de ésta espectroscopia es que se puede estudiar cualquier muestra en prácticamente cualquier estado (Stuart, 2004).

Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales (Gómez & Murillo, 2006). Los espectros vibracionales se deben a la elasticidad del enlace covalente entre dos átomos. Los enlaces que unen a los átomos de una molécula por fuerzas de origen electrostático tienen dos categorías básicas de vibraciones:

- Estiramiento o tensión: Se produce un cambio en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace de dos átomos durante la vibración (Figura 22).



Figura 22. Vibraciones de tensión. Reproducida de Skoog & Leary, 1992.

- Flexión: Se produce un cambio en el ángulo entre dos enlaces (Bautista, 2009). Son de cuatro tipos (Figura 23).

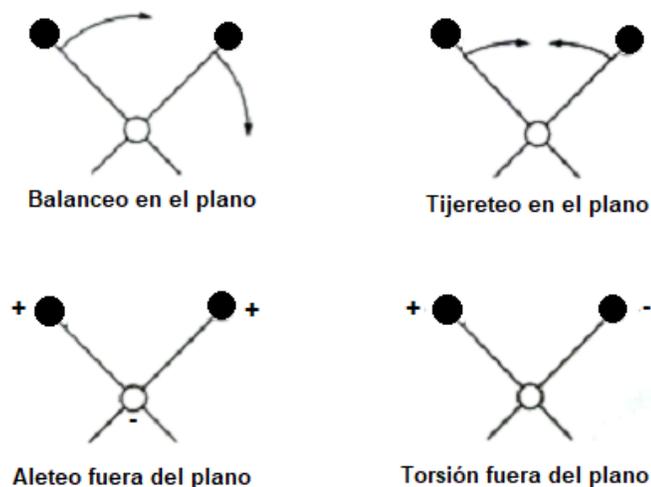


Figura 23. Tipos de vibraciones de flexión¹⁹. Reproducido de Skoog & Leary, 1992.

La absorción de radiación infrarroja de las moléculas en la región del IR es precisamente la causa de estos modos vibracionales. La absorción sólo llega a existir en una molécula si hay un cambio en la magnitud y dirección del momento dipolar del

¹⁹ "+"(más), indica un movimiento del plano de la página hacia el lector y "-"(menos), indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector (Skoog & Leary, 1992).

enlace (Watty, 1982), como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación (Figura 24).

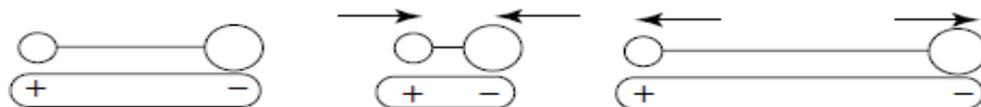


Figura 24. Cambio en el momento dipolar de una molécula diatómica²⁰. Reproducido de Stuart, 2004.

El momento dipolar se da en las sustancias moleculares y representa la distribución de la densidad electrónica en un enlace. Un ejemplo de momento dipolar definido es el agua.

3.6.1 Espectroscopia vibracional de la molécula del agua.

La molécula del agua (H_2O) es una molécula triatómica no lineal, la cual tiene tres modos vibracionales (Figura 25). Dos de estos modos implican movimientos simétricos de los tres átomos y el tercer modo es una vibración de alargamiento asimétrica.

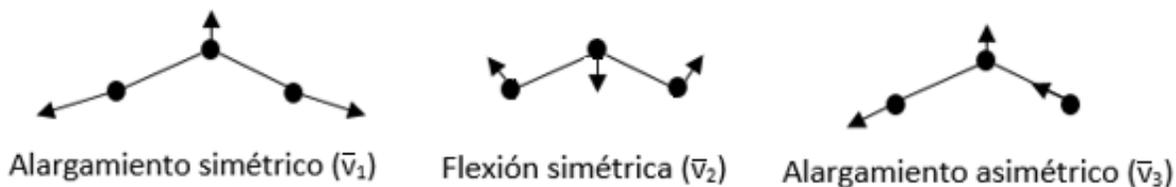


Figura 25. Modos vibracionales de la molécula del H_2O . Reproducido de Castellan, 1987.

²⁰ Especies homonucleares como el O_2 , N_2 o Cl_2 , no absorben en el infrarrojo, ya que el momento dipolar no sufre un cambio neto durante la vibración o la rotación (Watty, 1982).

La frecuencia de vibración de la molécula del agua no es igual a otras moléculas con enlaces similares ya que depende de la fuerza de los enlaces y de las masas de los átomos. Así mismo la energía de vibración es única para la molécula del agua, al absorber fotones en la región del infrarrojo se pasará de un estado de vibración superior en el cual, ni la frecuencia, ni los modos de vibración variarán, solamente estará teniendo cambios la amplitud de la vibración (Chang, 2008).

Los enlaces O-H en la molécula del agua, son más fuertes que un enlace (de masas similares) C-H; al ser más fuertes vibran con frecuencias más alta, por lo tanto, más de prisa y son más rígidos provocando que se requiera más fuerza para alargarlos o comprimirlos.

Debido a que los tres modos de vibraciones del agua producen oscilaciones en el momento dipolar (Figura 26), aparecen tres bandas fundamentales en la región de infrarrojo: $\bar{\nu}_1= 3652 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_2=1595 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_3 = 37556 \text{ cm}^{-1}$ (Morcillo, 1974).

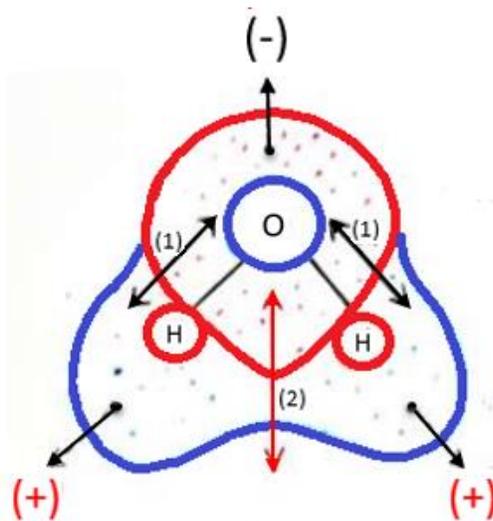


Figura 26. Momento dipolar de la molécula del agua. Reproducido de http://ciatej.mx/libros_ciatej/LIBRO-2017-PM-.pdf

En la molécula del agua se observan dos tipos de movimientos:

1. Momento dipolar entre los átomos de O y H.
2. Momento dipolar de toda la molécula.

Estos momentos dipolares están siendo generados debido al desbalanceo de las cargas eléctricas que en la Figura 26, están representadas por nubes rodeando a los átomos. Al hacer incidir un fotón de la misma frecuencia con que va cambiando el momento dipolar sobre un dipolo, se va a producir una transferencia de energía, el dipolo absorberá el fotón incidente aumentando la amplitud del movimiento vibratorio.

3.7 Ley de Bouguer-Lambert-Beer.

Los métodos basados en la absorción, requieren de dos medidas de la energía de un haz de radiación que alcanza un área dada por segundo (Potencia, P)²¹:

1. Transmitancia (T): Antes de que el haz haya pasado a través del medio que contiene el analito (P_0). La transmitancia del medio, es la fracción de radiación incidente transmitida por el medio (ecuación 11).

$$T = \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots(\text{Ecuación 11})$$

Se expresa regularmente como porcentaje (ecuación 12):

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100\% \dots\dots\dots(\text{Ecuación 12})$$

2. Absorbancia (A): Después de que el haz haya pasado a través del medio que contiene el analito (P). Se define por la ecuación 13:

$$A = -\log_{10}T = \log \frac{P_0}{P} \dots\dots\dots(\text{Ecuación 13})$$

Para poder explicar más a fondo la relación de la materia con la energía, se toma en cuenta la ley de Bouguer-Lambert-Beer²², esta ley nos expresa de qué modo la

²¹ Información obtenida y modificada de (Skoog *et al.*, 2008)

materia absorbe la luz. Para una radiación monocromática (de un solo color) la absorbancia es directamente proporcional al camino óptico “*b*” a través del medio y la concentración “*c*” de la especie absorbente (Skoog *et al.*, 2008), (ecuación 14).

$$A = abc \dots\dots\dots(\text{Ecuación 14})$$

Donde *a* es la constante de proporcionalidad denominada absorptividad.

Si la concentración se expresa en mol/L y “*b*” en centímetros la absorptividad se representa por el símbolo “ ϵ ”. Así tenemos la ecuación 15.

$$A = \epsilon bc \dots\dots\dots(\text{Ecuación 15})$$

Donde:

A = Absorbancia

ϵ = Absorptividad molar (L /mol*cm)

c = Concentración molar (g/L)

b = recorrido (cm)

La absorción de radiación en moléculas a longitudes de onda específicas se usa con frecuencia para análisis cuantitativos. Las escalas de lectura y de medición de los espectrofotómetros suelen estar calibrados para leer absorbancias y transmitancias (Willard *et al.*, 1992).

²² La ley de Bouguer-Lambert-Beer fue descubierta de forma independiente por Pierre Bouguer en 1729, Johann Heinrich Lambert en 1760 y August Beer en el año 1852.



23

“Si quieres encontrar los secretos del universo, piensa en términos de energía, frecuencia y vibración.”

Nikola Tesla

²³ Pintura de María de los Remedios Alicia Rodriga Varo y Uranga. Creación de las aves (1957).

Capítulo 4. CAVITY RING-DOWN SPECTROSCOPY (CRDS).

4.1 Técnicas espectroscópicas de medición de relaciones isotópicas.

Las técnicas analíticas de medición espectroscópicas, son en la actualidad herramientas muy utilizadas para el análisis de isótopos estables de agua. Han dado lugar a la disponibilidad de varios métodos basados en tecnologías fundamentalmente diferentes. Estos pueden dividirse ampliamente en dos clases (West *et al.*, 2011):

1. Métodos recientes: Espectroscopia infrarroja de relaciones isotópicas (por sus siglas en inglés, IRIS).
 - Espectroscopia de absorción láser de intracavidad (CRDS, Picarro Inc.).²⁴
 - Espectroscopia de salida de cavidad integrada Off-Axis (OA-ICOS, Los Gatos Research)²⁵.
2. Métodos tradicionales: Espectrometría de masas de relaciones isotópicas (por sus siglas en inglés, IRMS).

4.1.1 Espectroscopia infrarroja de masas de relación isotópica (IRIS).

El uso de la espectroscopia infrarroja de relación isotópica para el análisis de isótopos estables de hidrógeno y oxígeno en agua está en aumento (West *et al.*,

²⁴ CRDS es la técnica principal de la presente tesina.

²⁵ Cabe mencionar, que para fines de la presente tesina la OA-ICOS, no será profundizada, pero es importante saber de su existencia.

2011). Actualmente es una de las técnicas analíticas más utilizadas en todo el mundo, por analistas, científicos y estudiantes (Mondragón, 2017).

La espectroscopia infrarroja de relación isotópica permite mediciones continuas de isótopos, bajo condiciones ambientales. El método permite la medición directa de vapor de agua con una preparación de muestra casi nula, son mediciones de absorción de trazas (especialmente fase gaseosa). Proporciona composiciones isotópicas, aprovechando los diferentes espectros de absorción de los isotopólogos de agua ($^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ y $^1\text{H}_2\text{H}^{16}\text{O}$) en la fase gaseosa (Martín *et al.*, 2015).

La IRIS monitorea la disminución exponencial de la radiación en una cavidad óptica (cavidad vacía, compuesta de dos espejos con la misma reflectividad, R) en función del tiempo.

Los instrumentos son bastantes rentables, rápidos y transportables en campo para el análisis de isótopos estables en agua. Combina un peso bajo (<50 kg) con un bajo consumo de energía (<200 W), por lo que es especialmente adecuado para el futuro despliegue en un vehículo aéreo no tripulado²⁶.

4.1.2 Espectrometría de masas de relación isotópica (IRMS).

Pasando la Segunda Guerra Mundial surgieron comercialmente los espectrómetros de masas. En los 40's, Nier Johnson logró desarrollar un espectrómetro de masas a partir de los espectrógrafos previos, obteniendo espectros de masas de los haces iónicos y no de registros fotográficos como se empleaba anteriormente. Los espectrómetros en la mayoría de los casos se diferencian sobre todo en la fuente de ionización (Redondo, 2008).

La espectrometría de masas es un método basado en la producción de iones en fase gaseosa y su separación, de acuerdo a la relación masa-carga. La muestra estudiada es bombardeada con un haz de electrones emitidos por un filamento caliente (los

²⁶ Obtenido de <https://airbornescience.nasa.gov/instrument/IRIS>. Referencia consultada el 17/03/2018.

electrones transfieren energía a las moléculas, quedando activadas). Los iones resultantes de este bombardeo son detectados por un registrador. Hay liberación de energía ya sea por pérdida de un electrón o desfragmentación de la molécula (Watty, 1982).

La espectrometría de masas de relaciones isotópicas, es una técnica isotópica de amplia utilización para analizar las características isotópicas de elementos en sustancias, se caracteriza por ser una técnica destructiva; es decir, la materia es alterada durante su medición y no es posible posteriormente recuperarla. Es una técnica extremadamente sensible, prácticamente no requiere resolución de masas, requiere ultra-alto vacío (Redondo, 2008).

Mediante la técnica IRMS se pueden realizar análisis de las relaciones isotópicas de elementos como carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y en general análisis de los principales elementos ligeros que encontramos en la biosfera, con la exactitud y precisión necesarias para medir pequeñas variaciones que puedan existir por fraccionamiento isotópico. Ésta técnica micro-analítica es utilizada para identificar, cuantificar y caracterizar la sustancia muestra, la cual es ionizada en la fuente de iones.

El proceso de la espectrometría de masas comprende básicamente cuatro etapas (Skoog *et al.*, 2008):

- Ionización de la muestra.
- Aceleración de los iones por un campo eléctrico.
- Dispersión de los iones según su masa/carga.
- Detección de los iones y producción de la correspondiente señal eléctrica.

La IRMS se basa en la obtención de iones a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa. Una vez obtenidos los iones en la fuente de ionización (Figura 27), son acelerados por un gradiente de potencial y posteriormente un dispositivo de óptica

iónica se encarga de filtrar los iones de manera que esta energía se encuentre en una banda muy estrecha.

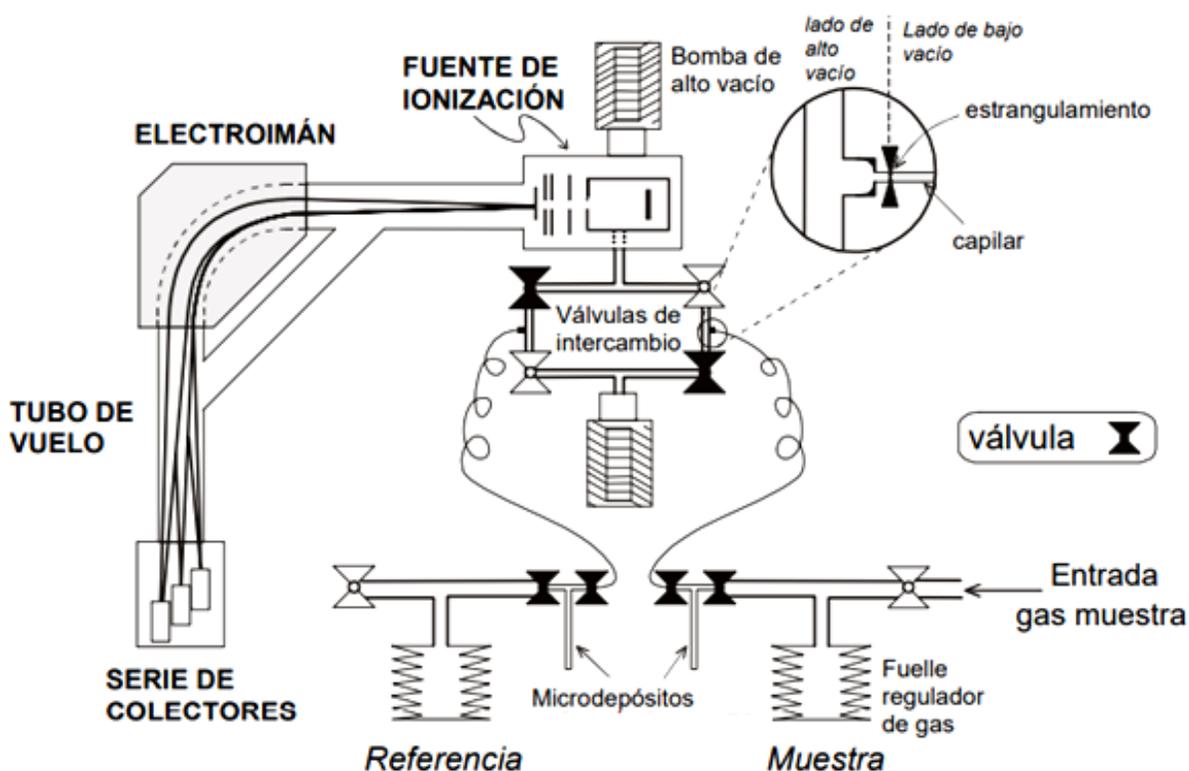


Figura 27. Esquemización de un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas (IRMS) clásico.
Reproducido de Redondo, 2008.

4.1.3 IRIS vs. IRMS

Las técnicas analíticas de relación de isótopos ópticos, basadas en espectroscopia y espectrometría infrarroja han ido abarcando mercado y posición en diversos análisis isotópicos.

Los investigadores utilizan con mayor frecuencia la vía de la IRMS para el análisis isotópico de agua, pero recientemente, el uso de la IRIS ha desafiado el desarrollo de nuevos instrumentos de análisis. IRIS, también ofrece otras ventajas tales como menor costo, mayor portabilidad, instalación y mantenimiento más sencillos (Martín *et al.*, 2015), como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. IRMS vs. IRIS. Comparación entre técnicas

	IRMS	IRIS
Tamaño de los instrumentos	Aproximadamente de un pequeño escritorio. No puede ser fácilmente transportable.	Aproximadamente de una pequeña maleta, lo que permite su fácil transporte.
Precisión²⁷	$\delta^{18}\text{O} < 0.1\text{‰}$ y $\delta^2\text{H} < 0.8\text{‰}$.	$\delta^{18}\text{O} < 0.1\text{‰}$ y $\delta^2\text{H} < 0.4\text{‰}$.
Operación	Necesita personal sumamente capacitado. Pues del operador depende una buena precisión.	Desde el momento en que se instala puede ser utilizado por personal poco capacitado. No depende del operador la precisión.
Medición de isótopos	Se necesita llegar a un equilibrio químico.	Mide directamente los isótopos.
Cantidad de muestra utilizada por medición.²⁸	3 - 5 mL.	<2 μL .
Precio del instrumento	Dependiendo de las opciones en el mercado se encuentra aproximadamente en 300,000 DLL.	Dependiendo de las opciones se encuentra aproximadamente en 80,000 DLL.

IRIS puede ser propenso a errores que no afectan los análisis de IRMS. De particular preocupación es el potencial de contaminantes en la muestra de agua para interferir con la espectroscopia, lo que conduce a datos erróneos de isótopos estables (Chesson *et al.*, 2010). En términos de facilidad, uso, costos y portabilidad, IRIS ofrece ventajas sobre IRMS:

- Los métodos IRIS proporcionan composiciones isotópicas de muestras de agua por espectroscopia láser, aprovechando los espectros de absorción de

²⁷ Datos obtenidos de (Martín *et al.*, 2015).

²⁸ Datos obtenidos de (Van & Barth, 2012).

los isotopólogos de agua pura ($^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ y $^1\text{H}_2\text{H}^{16}\text{O}$) en fase gaseosa, permitiendo así, la medición simultánea con una precisión comparable en exactitud y precisión a la obtenida en IRMS.

- Al analizar aguas con contaminantes orgánicos, la interferencia espectral puede tener un gran efecto sobre la composición isotópica calculada de la muestra, por lo tanto se podrán ver afectados los resultados de análisis. Para IRMS los errores asociados dependen del balance de masa aportado por el contaminante al conjunto de átomos de hidrógeno y oxígeno en la muestra, son errores sustanciales, que ocurren si la concentración del contaminante es alta. Para IRIS se desarrollaron software que ayudan en la identificación y análisis de muestras altamente contaminadas, en el caso de Picarro, se desarrolló el ChemCorrect™ que compara el perfil espectral medido de la muestra, con el de diversas sustancias contenidas en su biblioteca; la concentración de la sustancia contaminante es calculada si los perfiles coinciden y de esta manera se pueden corregir los datos.
- La capacidad de llevar el instrumento utilizado en IRIS a un sitio de medición e incluso dejarlo allí, reduce el costo, el tiempo y el riesgo de deterioro de un enfoque de muestras capturadas y también permite el monitoreo continuo de transmisión en vivo. Por el contrario, IRMS es estrictamente una tecnología fija de laboratorio.²⁹

En IRMS la contribución de los contaminantes dependen inevitablemente de la masa, en comparación con IRIS en donde, la contribución de contaminantes puede ser desproporcionada a la contribución de masa teniendo dos característica, una positiva (algunos contaminantes pueden ser invisibles) y una negativa (la contaminación por trazas puede tener un efecto enorme).

²⁹ Obtenido de: https://www.picarro.com/sites/default/files/COO_WS-CRDS_vs_IRMS.pdf Referencia consultada el 17/03/2018.

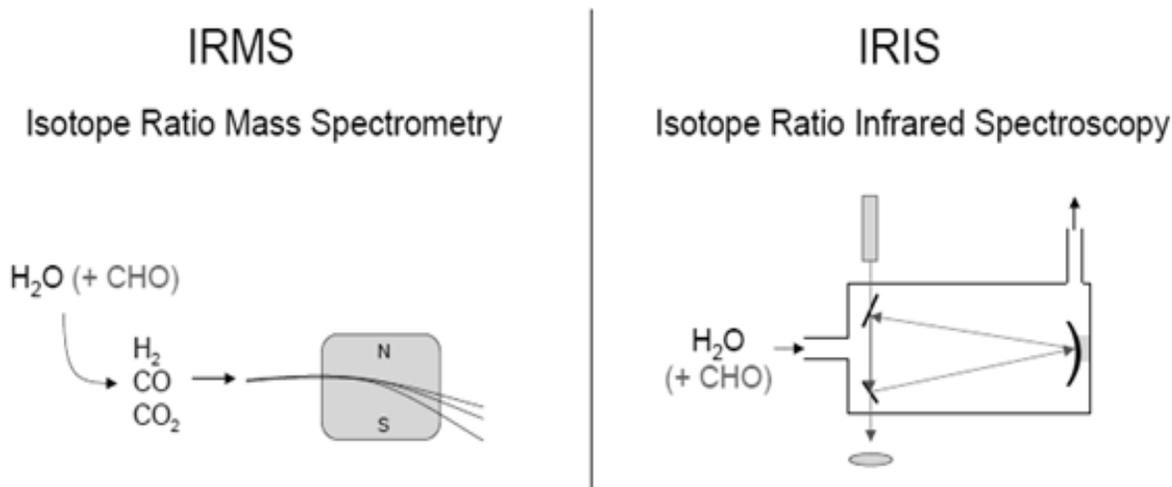


Figura 28. Conversión química del H₂O en IRMS en comparación con IRIS en donde no es necesaria la conversión. Reproducido de Martín et al., 2015.

En IRMS el agua se convierte en H₂, CO o se equilibra con CO₂ y luego se analiza en forma gaseosa. A diferencia de IRIS en donde la medición es directa, pues no es necesario que la muestra se descomponga y entre en equilibrio químico (Figura 28).

Otro tema a considerar es el costo en los contratos de servicios. Estos generalmente se basan en un porcentaje (aproximadamente 10%) del precio de lista del instrumento. Entonces, el contrato de servicio anual para un analizador IRMS será de aproximadamente \$30,000 por año. Este valor es aproximadamente 4 veces mayor que el analizador CRDS.

En Tabla 7 y Tabla 8 se muestra una comparación de los gastos absorbidos en dólares por un analizador IRIS (analizador de líquidos, desarrollado por Picarro) y un analizador IRMS (TC/EA-IRMS) respectivamente.

Tabla 7. Costos del analizador de líquidos de Picarro.

Artículos consumibles	Costo/Unidad	Unidad	Unidades/año	Costo/año
Jeringas	\$57	1	26	\$1,498
Viales y tapas ³⁰	\$35	100	8760	\$3,066
Septa del evaporador	\$40	131	131	\$53
Septa de puerto de residuos	\$10	20	22	\$11
Estándares (juego de 3, 20mL c/u) ³¹	\$200	1	1	\$200
Cilindro de aire seco ³²	\$200	1	800	\$1600
				\$6,427
Elementos de mantenimiento del analizador	Costo/Unidad	Unidad	Unidades/año	Costo/año
Bomba (2 para el analizador) ³³	\$2,000	1	1.4	\$2,800
Filtro de partículas ³⁴	\$130	1	0.5	\$65
Ventiladores de refrigeración	\$25	1	2	\$50
				\$2,915
Costo total, consumibles y artículos de mantenimiento.				\$9,542

Nota. Datos basados en un sistema en operación 24/7, y suponiendo que se pueden analizar un máximo de 144 inyecciones en un período de 24 horas (~ 10 min / inyección). Modificado de:

https://www.picarro.com/sites/default/files/COO_WS-CRDS_vs_IRMS.pdf Referencia consultada el 17/03/2018.

³⁰ Asumiendo 1 muestra por vial, 6 inyecciones por muestra.

³¹ Suponiendo que 20 mL. dura 1 año.

³² 300 cu ft.

³³ Asumiendo una vida útil de 18 meses.

³⁴ Suponiendo una vida útil de 2 años.

Tabla 8. Costos del Analizador TC/EA-IRMS.

Artículos consumibles	Costo/Unidad	Unidad	Unidades/año	Costo/año
Jeringas	\$57	1	26	\$1,498
Viales y tapas ³⁵	\$35	100	8760	\$3,066
Septa del evaporador	\$40	131	131	\$53
Septa de puerto de residuos	\$10	20	22	\$11
Estándares (juego de 3, 20mL c/u) ³⁶	\$200	1	1	\$200
Gas Helio ³⁷	\$300	1	12	\$3600
Tubo de carbono vidrioso	\$1,000	1	4	\$4,000
Chip de carbono vidrioso	\$100	1	12	\$1,200
Lana de plata	\$65	1	4	\$260
Nickilized carbon	\$50	1	4	\$200
Tanque de gas de CO estándar	\$600	1	1	\$600
GC Column 5A Molsieve	\$250	1	1	\$250
Tanque de gas H2	\$200	1	1	\$200
Detector de gas CO	\$50	1	NRC	\$50
				\$15,187
Elementos de mantenimiento del analizador	Costo/Unidad	Unidad	Unidades/año	Costo/año
Fuente de iones Termo limpieza ³⁸	\$8,000	1	1	\$8,000
Cambio de aceite	\$150	1	1	\$150
Filtros de la bomba Turbo	\$60	1	1	\$60
Filamento	\$400	1	1	\$400
Junta de sellado	\$100	1	1	\$100
				\$8,710
Costo total, consumibles y artículos de mantenimiento.				\$24,097

Nota. Datos basados en un sistema en operación 24/7, y suponiendo que se pueden analizar un máximo de 144 inyecciones en un período de 24 horas (~ 10 min / inyección). Modificado de:

https://www.picarro.com/sites/default/files/COO_WS-CRDS_vs_IRMS.pdf Referencia consultada el 17/03/2018.

³⁵ Asumiendo 1 muestra por vial, 6 inyecciones por muestra.

³⁶ Suponiendo que 20 mL. dura 1 año.

³⁷ 300 cu ft

³⁸ Podría ser realizado por usuarios experimentados El instrumento estará inactivo durante una semana en promedio.

4.2 Antecedentes de la técnica CRDS.

La espectroscopia de absorción láser de intracavidad (CRDS), tuvo sus inicios a principios de la década de 1980. Comenzó con la idea de que la reflectividad podía determinarse con una precisión muy alta midiendo el desplazamiento de fase de un láser de onda continua (CW), el cual sale de una "cavidad" entre dos espejos. Este método fue desarrollado por J.M. Herbelin, se conoce como el método CAPS (Cavity Attenuated Phase Shift) y utiliza una configuración experimental similar a los métodos actuales de CRDS (Vogler, 2005).

En el método CAPS, el tiempo de vida de un fotón (τ) a una frecuencia del láser (f), se mide calculando el cambio de ángulo de fase (α) en función de la fórmula siguiente (ecuación 16):

$$\tan \alpha = 4\pi f \tau \dots \dots \dots (Ecuación 16)$$

Si se conoce la reflectividad de un espejo, la reflectividad del espejo desconocido puede ser determinada por el tiempo de vida del fotón. En cambio en el método CRDS el tiempo de vida de un fotón se determina directamente.

La sensibilidad de la técnica CAPS es menos útil que la de CRDS ya que es de aproximadamente 2 órdenes de magnitud menor (LaFranchi, 2003).

4.3 Técnica CRDS

Las técnicas espectroscópicas han ganado interés en los últimos años gracias a que son útiles en la detección de gases traza. La mayoría de las moléculas pequeñas que se encuentran en estado gaseoso (como el H₂O), tienen un espectro de absorción único en el infrarrojo. A presión subatmosférica éste espectro consiste en una serie de líneas estrechas y bien definidas, cada una, a una longitud de onda característica (Denis, 2015).

Para cuantificar la composición isotópica de las moléculas en fase gaseosa, se utiliza la espectroscopia de absorción láser de intracavidad (CRDS). Ésta técnica permite a los gases ser monitoreados en segundos o menos, a un nivel de partes por billón, y en algunos gases en partes por trillón (González & Mejía, 2014).

La espectroscopia CRDS, se ha convertido en una técnica ampliamente utilizada en el análisis de absorción óptica de átomos, moléculas y componentes ópticos (O'Keefe *et al.*, 1998). Es una técnica de absorción directa basada en la medición de la tasa de descomposición de la luz.

El haz de luz de un diodo láser, entra en una pequeña cavidad cerrada de dos o más espejos de alta reflectividad, realiza un recorrido con una longitud de aproximadamente 20 Km a través de una muestra. Así, se evitan limitaciones de sensibilidad. En los espectrómetros convencionales los gases traza proporcionan muy poca absorción para su medición y limitan la sensibilidad a partes por millón, la CRDS puede hacerse arbitrariamente sensible mediante mejoras en la reflectividad del espejo de la cavidad (Modificado de Lehmann *et al.*, 2009).

La técnica CRDS utiliza un estricto control de la temperatura y la presión que se emplean para mejorar la precisión y la estabilidad. Se utiliza un monitor de longitud de onda para obtener una frecuencia de medición precisa (Denis, 2015).

Cada pulso transmitido del láser utilizado en la técnica CRDS, está relacionado en amplitud con el pulso circulante atrapado por el factor de transmisión de la cavidad, T , donde en ausencia de dispersión de los espejos o pérdidas de absorción es simplemente $1-R$. La tasa de pérdida de la cavidad está dada por la ecuación 17.

$$\frac{dI}{dt} = I \times T \times c / 2L$$

..... (Ecuación 17)

donde c es la velocidad de la luz, R es la reflectividad y L es la separación del espejo.

Siendo la ecuación 18, la solución a la ecuación 17.

$$I = I_0 \times \exp\left[-\frac{\tau c l}{2L}\right] \dots\dots\dots (Ecuación 18)$$

Reordenando esta expresión para obtener la pérdida total de ida y vuelta (Γ) de la cavidad obtenemos (ecuación 19):

$$\Gamma = 1 - \exp\left[-\frac{2L}{c\tau}\right] \dots\dots\dots (Ecuación 19)$$

donde τ es $1/e$, el tiempo de decadencia de esta señal. Siempre que no haya otros mecanismos de pérdida, la pérdida medida simplemente representará la curva de transmisión de los espejos utilizados para la cavidad. Si a alguna longitud de onda dentro del rango de alta reflectividad de los espejos hay algún mecanismo de pérdida adicional, como la absorción molecular resonante, entonces la velocidad de descomposición aumenta. Si se conoce la tasa de pérdida del espejo base, entonces la pérdida adicional puede relacionarse fácilmente con el coeficiente de absorción de la especie absorbente.

Debido a que el enfoque es una medición de absorción directa, es fácil hacer determinaciones de absorción cuantitativa, siempre que se sigan los procedimientos de medición de absorción estándar. El ancho de banda de la fuente de luz debe coincidir o ser más estrecho que la especie absorbente, especialmente si la absorción es fuerte en comparación con las pérdidas del espejo (O'Keefe *et al.*, 1998).

Parte de la gran atracción que CRDS tiene, además de su gran sensibilidad, es la simplicidad de su uso. El equipo requerido es modesto, y la teoría de la operación es captada fácilmente. En general los equipos que utilizan la técnica CRDS se componen de (Figura 29):

- Un láser, como fuente de luz.

- Una cavidad resonante.
- Un detector.
- Un amplificador.
- Un sistema de registro.

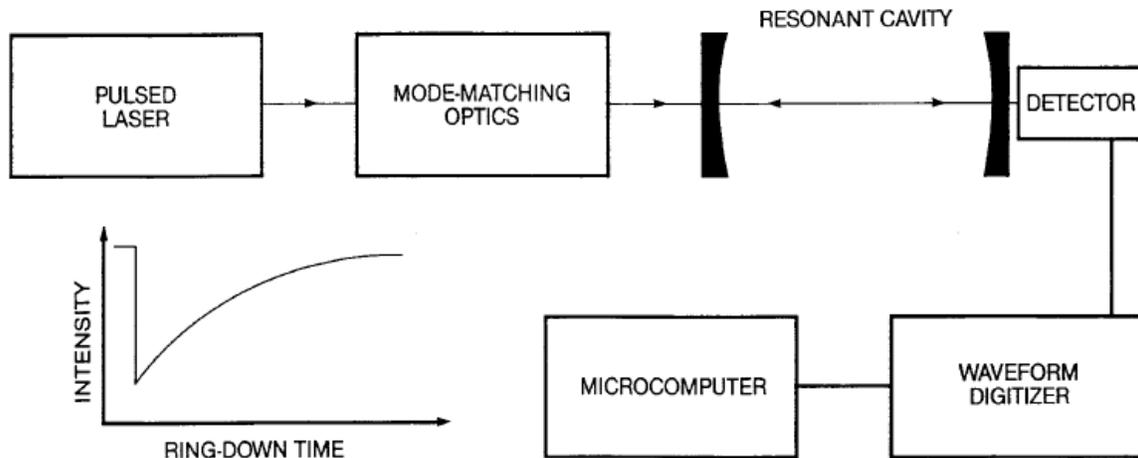


Figura 29. Esquematización del proceso de la técnica CRDS. Reproducido de O'Keefe et al., 1998.

4.3.1 Equipo PICARRO L2130-i

Los analizadores isotópicos (PICARRO) basados en la espectroscopía láser pueden ser implementados en campo. Su tamaño y robustez relativamente pequeños han facilitado las mediciones sistemáticas y continuas de la composición isotópica del vapor de agua ($\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$) meteórica.

El presente trabajo se centra en el analizador Picarro L2130-i el cual proporciona una plataforma para la investigación en todos los aspectos del ciclo del agua (PICARRO, 2011). Está destinado a la cuantificación de los isotopólogos del vapor de agua ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) de forma rápida y con una alta precisión (errores bajo el 0.1 por mil). La detección de HDO, H_2^{16}O y H_2^{18}O se realiza entre 7193.5 y 7184.0 cm^{-1} (1.39 μm). El instrumento se calibra cada 25 horas de operación de manera automática. (Andrade et al., 2015)

El analizador Picarro L2130-i (Figura 30) se compone principalmente de 3 partes (Modificado de Gupta *et al.*, 2009):

- Un sistema analizador (espectrómetro), que mide la concentración en fase gaseosa y el contenido isotópico del agua en forma de vapor.
- Un vaporizador, que convierte muestras de agua líquida en vapor de agua.
- Un inyector automático (automuestreador), que inyecta muestras de agua líquida en el vaporizador. Proporciona mayor precisión respecto a la inyección manual.

Tanto el vaporizador como el analizador están acompañados cada uno, de una bomba la cual ayuda en el control de la presión.

También utiliza un monitor de longitud de onda patentado para controlar con precisión la longitud de onda de medición y reducir los problemas causados por especies interferencia.



Figura 30. Analizador Picarro L2130-i. Reproducido de Villanueva *et al.*, 2017.

Dentro del sistema analizador se localiza un láser, un fotodetector y una cavidad (longitud de 25 cm.) con un alto grado de estabilidad térmica. En la cavidad se encuentran tres espejos para soportar una onda de luz continua, esto proporciona una señal de ruido menor en comparación con los analizadores de dos espejos.

Cuando el láser está encendido, la cavidad se llena rápidamente con un haz de luz circulante. El fotodetector alcanza un nivel de umbral y el láser se apaga de forma abrupta. La luz en la cavidad continúa rebotando entre los espejos (con una trayectoria dentro de la cavidad de más de 20 km).

Debido a que los espejos cuentan con reflectividad del 99.999%, una pequeña cantidad de luz escapa y se filtra a través de uno de los espejos. El fotodetector capta dicha luz filtrada para producir una señal que es directamente proporcional a la intensidad en la cavidad decayendo a cero (Figura 31).

El fotodetector mide esta disminución en tiempo real y la cantidad de tiempo que tarda en descender está determinada únicamente por la reflectividad de los espejos (para una cavidad vacía, Figura 32).

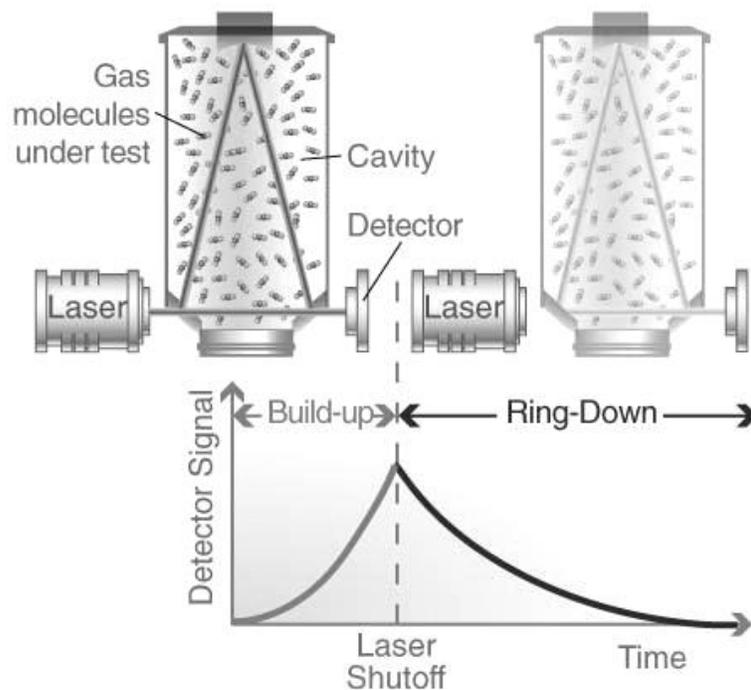


Figura 31. Esquematización de la cavidad que utiliza la técnica CRDS. Reproducido de https://www.picarro.com/technology/cavity_ring_down_spectroscopy

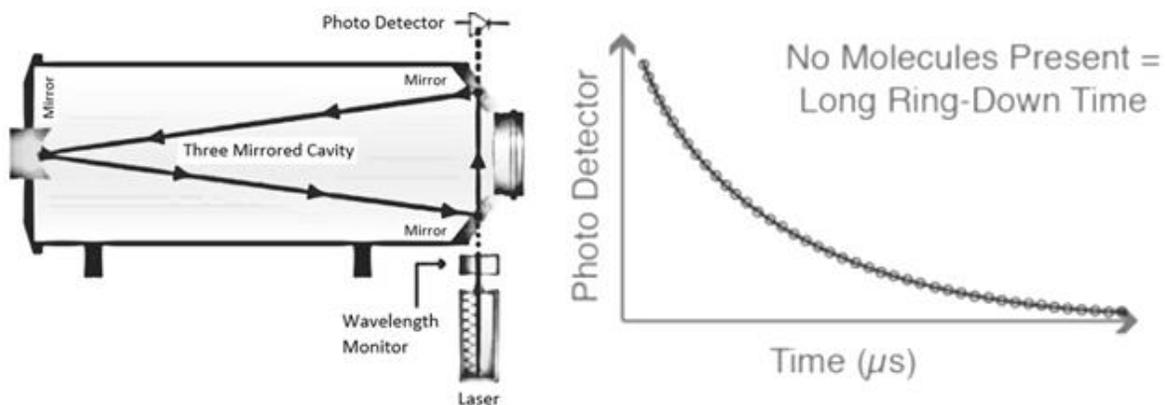


Figura 32. Cavity sin moléculas de gas absorbente presentes. Modificado de Dennis, 2015.

Si una especie absorbente en estado gaseoso se introduce en la cavidad, se adiciona un segundo mecanismo de absorción, provocando la desaceleración del decaimiento dentro de la cavidad (Figura 33), en comparación con la cavidad sin absorción alguna (Figura 32).

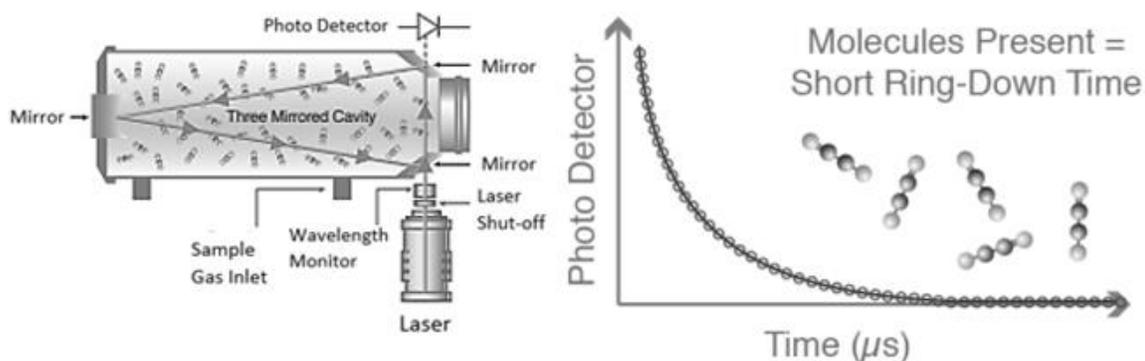


Figura 33. Cavity con moléculas de gas presentes. Reproducido de Dennis, 2015.

Las especies absorbentes siguen la Ley de Bouguer-Lambert-Beer, así, se compara el decaimiento de inactividad de la cavidad con absorción y sin la misma, produciendo mediciones cuantitativas y precisas que permiten la discriminación de la pérdida debido a la absorción de los espejos en la cavidad. Adicionalmente los datos

de concentración son independientes de las fluctuaciones de intensidad del láser, por lo tanto, son robustos (Modificado de PICARRO, 2018).

Al sintonizar el láser a diferentes longitudes de onda donde el gas absorbe luz y luego a longitudes de onda donde el gas no absorbe la luz, el tiempo de decaimiento "solo de la cavidad" puede ser comparado con el tiempo de decaimiento cuando un gas patrón está contribuyendo a la pérdida óptica dentro de la cavidad. De hecho, el láser se sintoniza en varias ubicaciones a través de la línea de absorción espectral del gas patrón (las mediciones de decaimiento se llevan a cabo en todos estos puntos) y un ajuste matemático a la forma de esa línea de absorción es lo que realmente se usa para calcular la concentración de gas (Busch, 1997).

Aunque la medición de las muestras de vapor de agua solo requiere el instrumento de fase gaseosa, el instrumento debe calibrarse periódicamente para compensar cualquier deriva instrumental (Gupta *et al.*, 2009).

Para que el equipo Picarro L2130-i este en óptimas condiciones de operación, se utiliza gas nitrógeno grado cromatográfico, 4.8 (99.998 %). El equipo se debe estabilizar en las siguientes condiciones (Villanueva et al., 2017):

Condiciones ambientales:

- Temperatura:
 - Minisplit: 20 °C
 - Vaporizador: 110°C
 - Cavidad del láser de IR: 80 °C
 - DAS (temperatura ambiente nominal del analizador): 40 °C
- Presión:
 - Manómetro cilindro:10 psi
 - Manómetro punto de uso: 2,5 psi
 - Cavidad del láser de IR, infrarrojo: 50 torr



39

“Si hay magia en este planeta, está contenida en el agua”.

Loran Eisely

³⁹ Pintura de Vincent Willem van Gogh. Noche estrellada sobre el Ródano (1888).

Capítulo 5. TRATAMIENTO DE DATOS ISOTÓPICOS CON RESPECTO A ESTÁNDARES CERTIFICADOS.

En este capítulo se presenta el tratamiento de los resultados analíticos que se debe realizar teniendo la composición isotópica de las muestras. Se comenzará con el protocolo de muestreo, en donde se detalla cómo se debe coleccionar, almacenar y preservar una muestra de agua para el análisis isotópico. Posteriormente se presenta el método de normalización, siendo una corrección que se aplica a los datos isotópicos con respecto a estándares aceptados por la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA)

5.1 Protocolo de muestreo.

Es muy importante el método a seguir cuando se desea caracterizar un cuerpo de agua; llámese acuífero, río, lago, etc., mediante isótopos (ya sean estables o radiactivos) para obtener en el laboratorio resultados óptimos y confiables. La primera preocupación durante los procesos de muestreo, transporte y almacenamiento, es evitar el fraccionamiento isotópico a través de la evaporación o de pérdidas difusivas del vapor de agua. También es relevante evitar el intercambio isotópico con los alrededores y con el material del envase; por ejemplo, una pérdida del 10% de la muestra dará como resultado un enriquecimiento isotópico de un 10‰ en $\delta^2\text{H}$ y un 2‰ en $\delta^{18}\text{O}$. Estos efectos se puede minimizar siempre y cuando se utilicen métodos de recolección y envases apropiados (Mook, 2002).

El objetivo del muestreo es recolectar una parte representativa de una población, que sea lo suficientemente pequeña para ser transportada y lo suficientemente grande para propósitos analíticos. La responsabilidad de las condiciones de la muestra depende del muestreador custodio y de los analistas.

La validez de los resultados de los diferentes análisis depende entre otros de un buen muestreo, de una correcta preservación, de un adecuado transporte y de un correcto análisis. La frecuencia del muestreo debe planearse de acuerdo a los

análisis a efectuar, teniendo en consideración el tiempo de preservación de la muestra (Barreto, 2009).

Para realizar un muestro es recomendable tomar en cuenta (Modificado de Mook, 2002):

- Definir, delimitar y caracterizar el área de estudio, obteniendo el mayor número de información posible, como por ejemplo, los datos climatológicos o/y el tamaño y localización del objeto hidrográfico.
- Utilizar una libreta de campo para anotar y escribir los datos numéricos de las muestras que se recogen; así como las observaciones, las coordenadas geográficas y los datos fisicoquímicos que ayuden en la interpretación (temperatura del agua, el pH, la alcalinidad, la conductividad eléctrica, entre otros).
- Los envases a utilizar deben ser seguros para el almacenamiento, pueden ser botellas de cristal, pues permiten un tiempo de almacenamiento de al menos una década siempre y cuando no se rompa el recipiente. Como se menciona en Mook, 2002. Para un manejo de transporte más seguro y periodos de almacenamiento del orden de meses, se pueden utilizar polietilenos de alta densidad, también se requieren tapas con cierres positivos (arandelas de plástico, neopreno, etc.).
- Para recolectar las muestras se deberán utilizar guantes de látex, el recipiente se deberá enjuagar tres veces con el agua a recolectar antes de tomar la muestra, se deberá tomar la muestra en dirección opuesta al flujo.
- Las botellas de muestreo se deben llenar completamente (no debe haber burbujas) para evitar fraccionamiento isotópico, siempre que no haya congelamiento del agua, en el transporte o el almacenamiento y deberán ser rotulados con marcadores indelebles para su identificación con el código de la muestra, fecha y hora de recolección, nombre del recolector, tipo de agua y lugar de recolección y el sellado debe ser sumamente importante para evitar el derrame y el fraccionamiento isotópico.

- Cuando la recolección se realiza de muestras que se encuentran en estado sólido, se deberá permitir que se derrita lentamente a temperatura ambiente, evitando la evaporación.

5.2 Tratamiento de muestras.

Una vez que las muestras son transportadas al laboratorio es necesario que el analista tenga el mejor manejo y cuidado para evitar tanto contaminación como pérdidas isotópicas.

Las mediciones se realizan en el analizador Picarro L2130-i (cada laboratorio puede tratar las muestras de manera diferente). Se utilizan viales de vidrio de 2mL los cuales se llenan de tal forma que no queden burbujas y verificando que sean sellados correctamente. Si las muestras contienen alta cantidad de sedimentos, es importante utilizar filtros para evitar daño en el equipo a utilizar y en la jeringa micrométrica. El llenado y la filtración de muestras debe realizarse a una temperatura no mayor a los 22°C (Barreto, 2009).

Antes del análisis de las muestras se configura el equipo para que realice tres inyecciones de blancos, ocho inyecciones por cada calibrante y ocho inyecciones por cada muestra.

Así mismo la memoria isotópica, que es, la dependencia de la siguiente muestra en la composición isotópica de la muestra anterior, puede ser controlada. Este efecto dependerá de la diferencia isotópica ente dos muestras adyacentes y después de cierto número de inyecciones la composición isotópica se estabilizará. Se pueden eliminar las 3 primeras inyecciones de muestra. Dentro de la cuarta inyección, se garantiza que el L2130-i llegará a 98% del valor real final para $\delta^2\text{H}$ 99% del valor real final para $\delta^{18}\text{O}$ (PICARRO, 2008).

5.3 Normalización de la escala de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$.

La determinación de valores δ mediante instrumentos de espectrometría láser suele proporcionar resultados precisos, pero los datos se encuentran en crudo, así que es necesario que sean verificados mediante análisis.

El analizador Picarro es extremadamente lineal. Por lo tanto, es necesario utilizar solo tres patrones de calibración para calibrar cada gas o especie isotópica a determinar, dos puntos definen la línea de calibración y un tercer punto intermedio se usa para la verificación (PICARRO, 2008).

El valor exacto de cada uno de los estándares de calibración de uso diario no es de particular importancia siempre que abarque un rango representativo de valores sobre los cuales típicamente se operará el analizador (valores de δ extremos diferentes). Aunque, no es necesario usar más de tres estándares, se pueden usar estándares adicionales para restringir aún más los coeficientes de calibración lineal (PICARRO, 2008; González & Mejía, 2014).

Para mayor precisión, en las escalas de las relaciones isotópicas de hidrógeno y oxígeno, se emplea el procedimiento de normalización de la escala. Este procedimiento se realiza con puntos definidos, por un lado el promedio del agua de mar VSMOW y por otro por la composición del agua más ligera isotópicamente hablando conocida como SLAP (Morales & Cien fuegos, s.f).

La IUPAC reconoce los valores para la composición isotópica del hidrógeno y del oxígeno para el SLAP relativa al VSMOW. Para efectos de comprobación de esta escala se utiliza el material de referencia conocido como GISP en la escala normalizada SMOW-SLAP⁴⁰. En la Tabla 9 se muestran los valores de los materiales de referencia VSMOW, SLAP y GISP (Modificado de Morales & Cien fuegos, s.f).

⁴⁰ Tener en cuenta que las escalas de informes para $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ todavía se denotan y se denominan escalas VSMOW-SLAP, a pesar del agotamiento del suministro de VSMOW y SLAP y su reemplazo por los dos nuevos estándares internacionales de medición VSMOW2 y SLAP2

Tabla 9. Materiales de Referencia Isotópico para Hidrógeno y Oxígeno.

Identificación	Material	$\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (‰)
VSMOW	Agua de mar	0,0	0,0
SLAP	Agua de precipitación de la antártica	-427,5	-55,5
GISP*	Agua de deshielo de groenlandia	-189,5	-24.76
GRESP	Agua de lluvia de groenlandia	-257.8	-33.39

Nota: Actualmente no se produce más el GISP, y éste estándar es sustituido por el GRESP. (Tabla modificada de Morales & Cien fuegos, s.f.).

Para la calibración se introducen de uno en uno los estándares en el analizador, el suficiente tiempo para que el analizador produzca una medición estable de esa muestra. Los resultados indicados de la muestra de calibración y el valor que lee el analizador para esa muestra se registran para cada estándar de calibración utilizado. Estos valores se pueden trazar, para determinar la relación lineal entre los valores de calibración conocidos y los valores informados por el analizador (Modificado de PICARRO, 2008).

Los datos informados del analizador se trazan en el eje horizontal y los datos de los estándares conocidos en el eje vertical. La pendiente y la intersección de la línea que mejor se ajusta a través de estos puntos son los dos valores que se utilizan para calibrar el analizador. Al determinar cuál es la relación lineal entre los valores de calibración conocidos y los valores de concentración informados del analizador de esta manera, se puede calcular un desplazamiento de calibración (pendiente e intersección) para agregar un término de corrección a la calibración previa o de fábrica del analizador.

Esta normalización de datos puede llevarse a cabo utilizando la ecuación de la recta (ecuación 20):

$$y = mx + b \dots \dots \dots \text{(Ecuación 20)}$$

En donde “ y ” es el valor verdadero o conocido de $\delta^2\text{H}$ o $\delta^{18}\text{O}$ (según sea el caso), “ m ” es la pendiente, “ x ” es el valor medido de $\delta^2\text{H}$ o $\delta^{18}\text{O}$ (según sea el caso) y “ b ” el intercepto.

La calibración del analizador debe realizarse con poca frecuencia ya que los materiales de referencia certificados son de precio elevado y como se menciona en el capítulo 1, se encuentran en cantidades limitadas para cada 3 años. PICARRO, 2008 nos proporciona como ejemplo una línea de calibración para el analizador (Figura 34) en donde selecciona los datos de concentración punto por punto, calculando los datos corregidos “ y ”, usando los datos del analizador “ x ” (Tabla 10) de modo que:

$$\text{Datos corregidos} = 0.9866 * \text{Datos sin procesar} + 5.268.$$

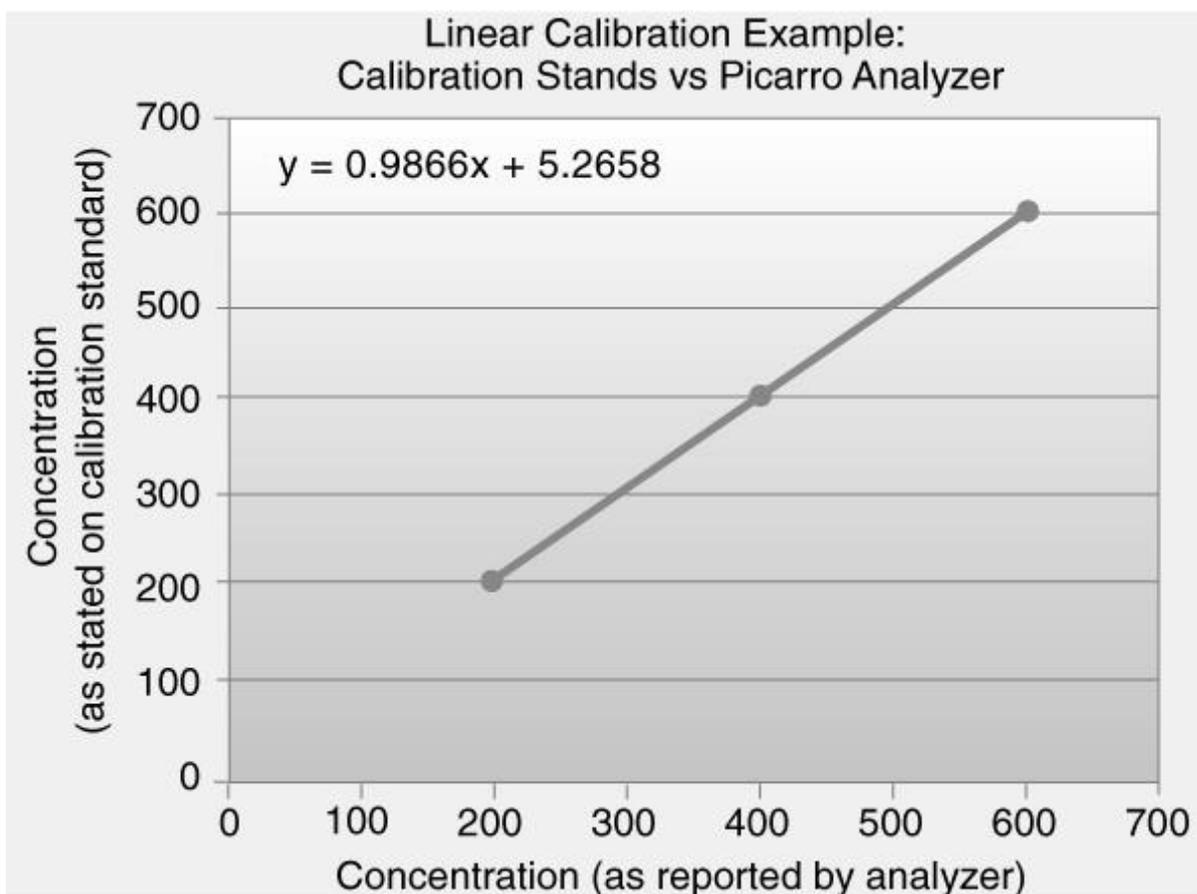


Figura 34. Ejemplo de línea de normalización. Reproducido de https://www.picarro.com/assets/docs/Picarro_AN015_calibration.pdf

Tabla 10. Datos de línea de normalización.

	Valor dado por el analizador	Valor del estándar de calibración
Punto de calibración-#1	200.1	202.7
Punto de calibración-#2	600.3	597.6
Punto de calibración-#3	400	400

Nota. Modificado de https://www.picarro.com/assets/docs/Picarro_AN015_calibration.pdf

Los estándares primarios (VSMOW2, SLAP2 y GISP) están destinados para la calibración de estándares de uso diario en el laboratorio. Los estándares de agua de uso diario y el estándar de control se pueden obtener de agua local embotellada o importados, preferentemente en grandes cantidades (20 L.) (Gupta *et al.*, 2009).

Los valores de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de muestras desconocidas se podrán normalizar utilizando el procedimiento descrito para los estándares de uso diario del laboratorio frente a los materiales de referencia certificados. Por lo tanto, se utiliza la escala SMOW-SLAP para los valores finales.



41

“Una experiencia nunca es un fracaso, pues siempre viene a demostrar algo”

Thomas Alva Edison

⁴¹ Pintura de Diego María de la Concepción Juan Nepomuceno Estanislao de la Rivera y Barrientos Acosta y Rodríguez. *El hombre controlador del universo* (1934).

Capítulo 6. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN.

Con el trabajo de investigación realizado en la presente tesina se obtuvo la recolección de la información más relevante en el estudio de los isótopos estables del agua por medio de la técnica CRDS.

La metodología utilizada para la recolección se compone de 3 partes:

1. Definición del problema.

Se definió como tema la “técnica de espectroscopia de absorción láser de intracavidad para la determinación de isótopos estables en agua”. La técnica CRDS se ha convertido en el estándar aceptado a nivel mundial para el análisis de isótopos estables en el agua (PICARRO, 2008). En México existe poca información sobre los fundamentos teóricos del funcionamiento del CRDS, pues pocos laboratorios han implementado esta técnica (UNAM, IPICYT, IMTA).

2. Búsqueda de la información.

Una vez definido el tema, se realizaron diversas preguntas de investigación las cuales deben responder a los principios de:

- ¿Qué?
- ¿Por qué?
- ¿Para qué?
- ¿Cómo?
- ¿Cuándo?

Se consultaron diferentes fuentes de información de acceso abierto, entre las cuales están: reportes técnicos, revistas especializadas, sitios web reconocidos, libros, apuntes, tesis doctorales y de licenciatura.

Se emplearon términos claves de búsqueda para reducir la probabilidad de pérdida de información valiosa (Tabla 11).

Tabla 11. Claves empleadas para la búsqueda de información bibliográfica en la presente tesina.

Cavity Ring-down Spectroscopy (CRDS)	CRDS isotope
Isótopos estables del agua	IRMS technique
Spectroscopy IRIS	PICARRO CRDS
IRIS vs IRMS	L2130-i Picarro
Espectroscopia Láser	Hidrología
Deuterio, oxígeno, trazadores	Hidrology

Como se observa en la Tabla 11, se emplearon diez términos clave de búsqueda, teniéndose entre algunos de ellos leves modificaciones (en palabras o idioma) que alteran los resultados encontrados.

La Figura 35 muestra los porcentajes de impacto de cada fuente sobre el total de la búsqueda realizada, lo cual define el tema central de la investigación.

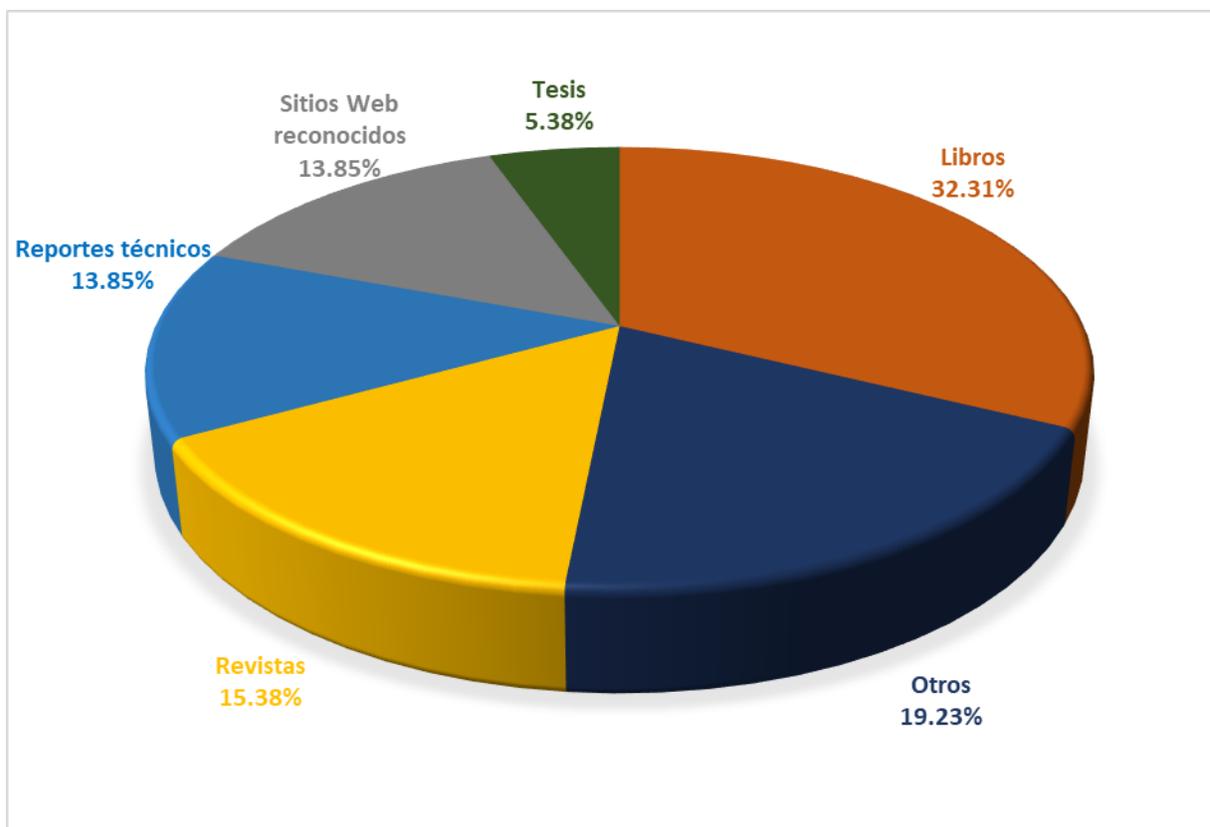


Figura 35. Tipo de material informativo consultado durante la búsqueda.

De un total de 130 fuentes bibliográficas consultadas, 19.23% son libros de carácter científico los cuales se escribieron o tradujeron en diversos países; 15.38% son revistas científicas internacionales (Tabla 12); 13.85% son reportes técnicos en su gran mayoría escritos en México; el 5.38% son tesis, siendo el 71.42% de doctorado, 14.29% de maestría y 14.29% de licenciatura. En la Figura 36 se muestran los países en donde se desarrollaron estos trabajos con investigación de utilidad para la presente tesina.

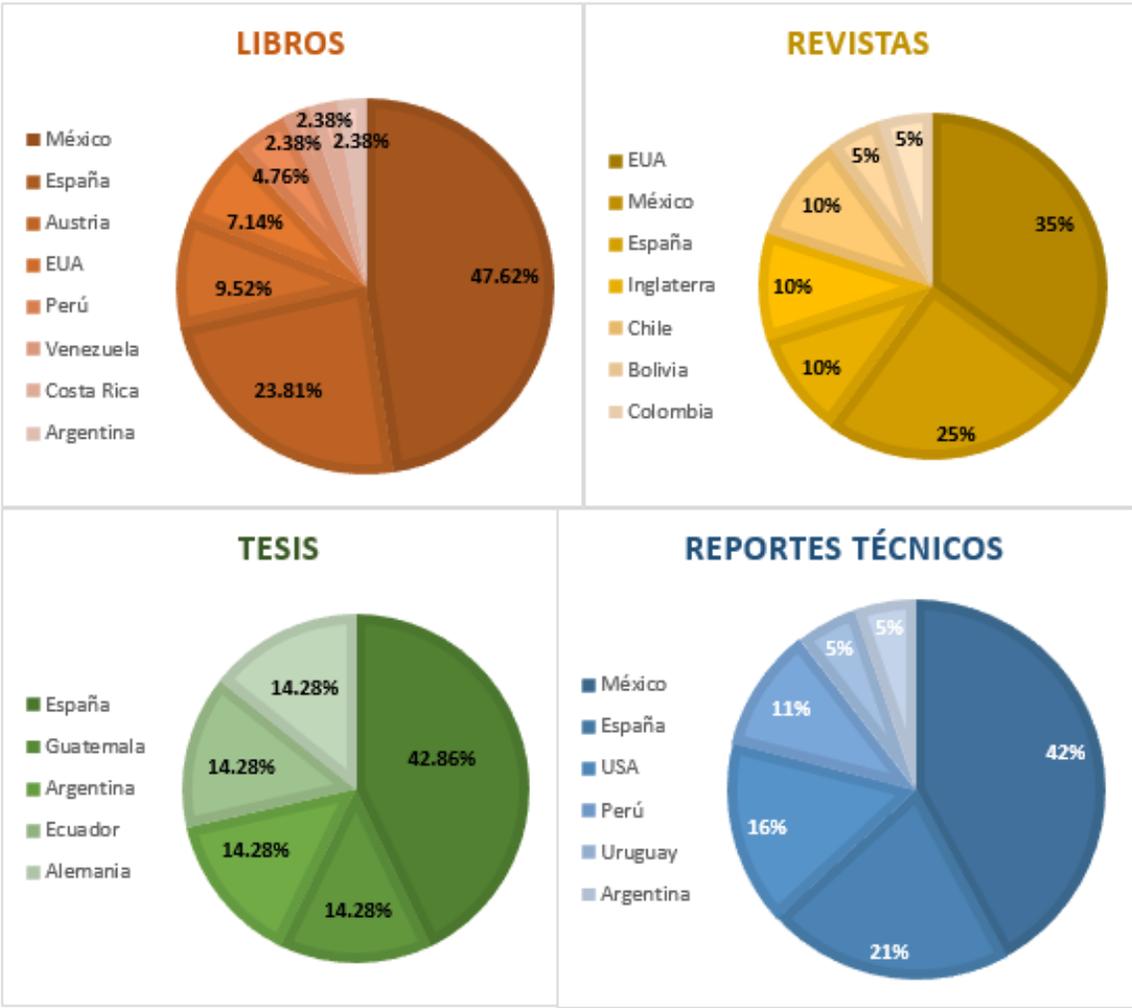


Figura 36. Porcentaje de fuentes consultadas (libros, revistas, reportes técnicos y tesis) por país donde se escribieron.

Tabla 12. Revistas consultadas para la investigación bibliográfica.

Revista Boliviana	Estudios Geológicos
Rapid. Commun. Mass Spectrom	Revista Mexica de Física
Science	Crónicas
AmbioCiencias	Limnol. Oceanogr. Methods
Applied Optics	Oecología
Chemistry Central Journal	Tecnología y Ciencias del agua
Boletín de la sociedad Botánica de México	Meteorología Colombiana
Arqueología y territorio	Cuadernos
Información tecnológica	Journal Geochemical Exploration

En el 19.23% del apartado “otros”, está implícita la información que tiene relación con el tema en cuestión pero que no es de suma relevancia como para ser utilizada para el desarrollo de la presente tesina.

Dentro del 13.85% de sitios web (Tabla 13) se encuentran documentos referenciados que no han sido publicados en revistas, recopilación de simposios y demás documentos de importancia que no se encuentran dentro de las categorías ilustradas.

Tabla 13. Sitios web consultados.

Directory of open access journals (DOAJ)	American Chemical Society (ACS)
Latindex	Amyd
SciELO México	IAEA/INIS
Red SciELO	OSA Publishing
Google académico	PICARRO
ResearchGate	Wiley-Blackwell
Eurachem	Redalyc.org
Association for the sciences of limnology and Oceanography (ASLO)	Chemical Abstracts Service (CAS)

Realizada la recolección de la información, la codificación inicial consistió en un análisis previo exploratorio, el cual permite categorizar cada respuesta a las preguntas de investigación iniciales.

3. Organización de la información.

Para su mejor comprensión, la información se agrupó sobre un mismo tema, en partes independientes (según el tema principal de cada capítulo), lo que constituyó

un sistema exhaustivo y excluyente. Se desarrolló un guion utilizando cada agrupación, eliminando así, la información que no encajaba en ningún capítulo.

Una vez teniendo las agrupaciones de información se les proporcionó un orden y formato. Se realizó una revisión y de ser necesario una segunda depuración de los datos procesados, para finalizar con la redacción del cuerpo de la investigación.

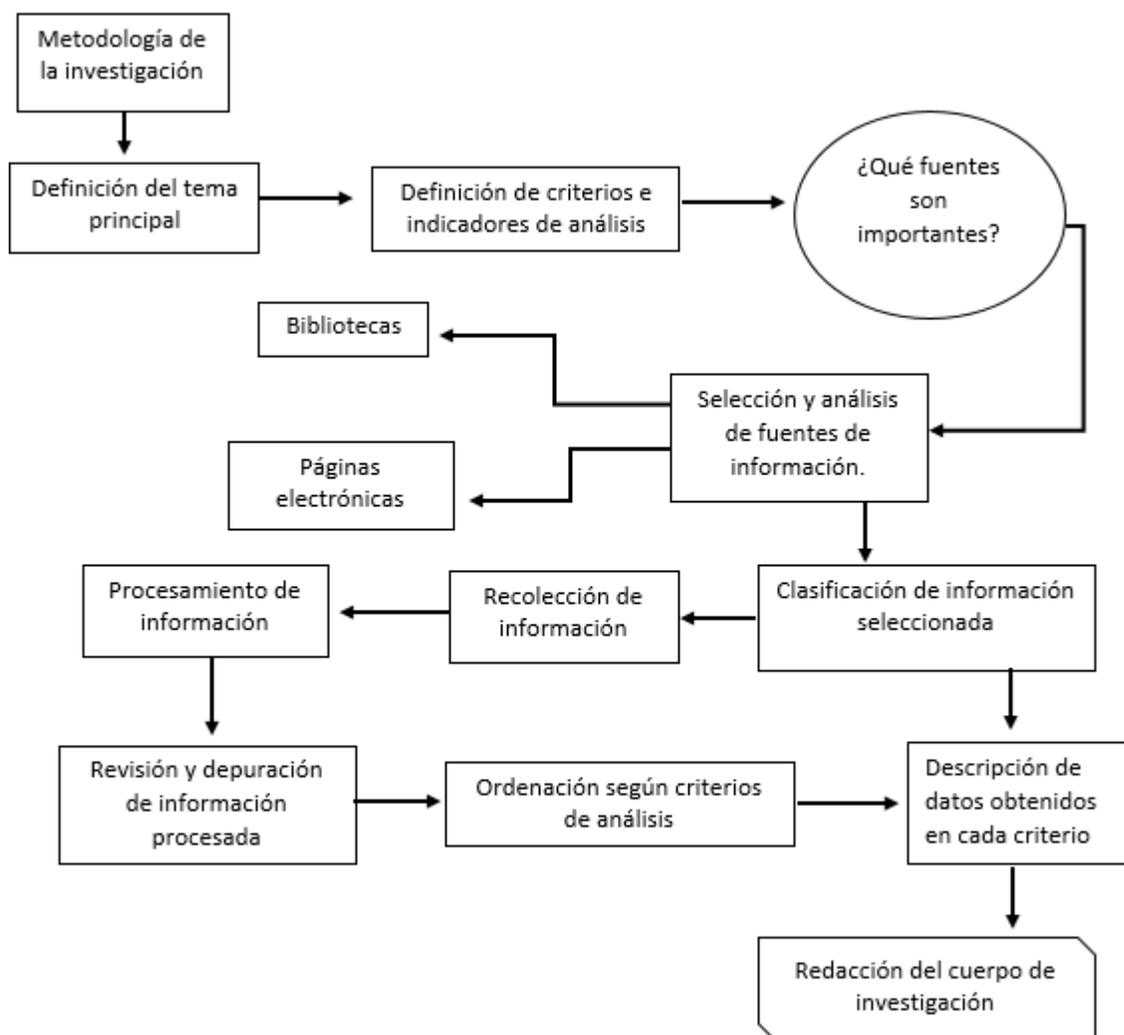
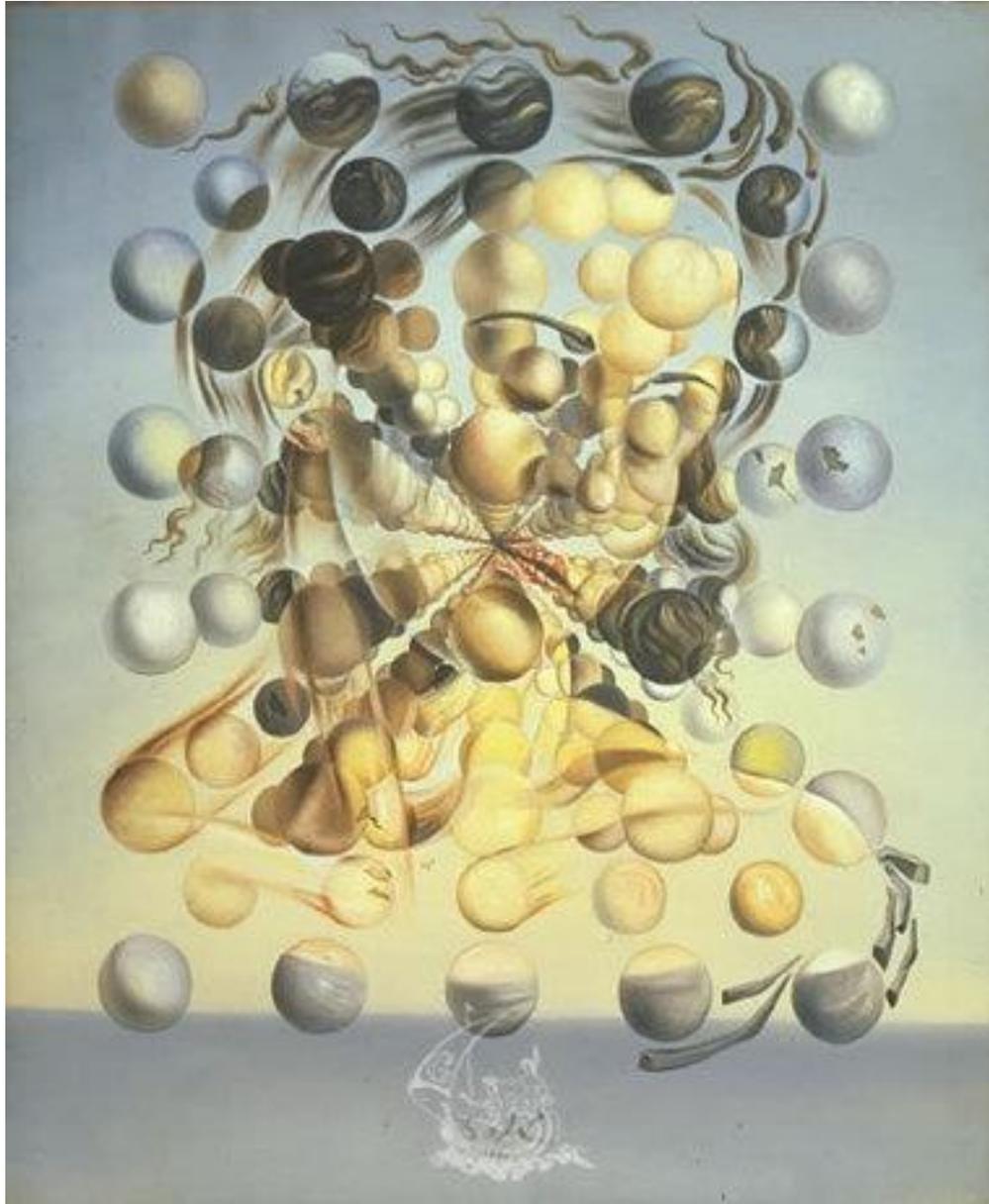


Figura 37. Diagrama metodología de la investigación.

La metodología planteada (Figura 37) permite realizar de manera organizada y secuencial una de las etapas más importante de todo proyecto de investigación: “la revisión bibliográfica”.



42

“La verdadera ciencia enseña, sobre todo, a dudar y a ser
ignorante”.

Miguel de Unamuno.

⁴² Pintura de Salvador Felipe Jacinto Dalí y Domènec. Galatea de las Esferas (1952).

Capítulo 7. CONCLUSIÓN.

El objetivo fundamental de esta tesis es abordar una investigación profunda sobre la información que ofrece la técnica de espectroscopia de absorción láser de intracavidad para la determinación de isótopos estables en agua y aportar la recopilación de dicha investigación.

Así pues, como resultado de la investigación llevada a cabo en la presente tesina, se concluye que las mediciones de la composición isotópica estable del agua históricamente han facilitado una mayor comprensión de muchos procesos físicos en hidrología, meteorología, ecología y más recientemente, cambio climático global, por nombrar solo algunos.

Así mismo, los isótopos estables del hidrógeno y el oxígeno ($\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$) han dado lugar a una comprensión más profunda de los procesos de transporte e intercambio en los sistemas hidrológicos a muchas escalas. Actúan como indicadores, integradores, registradores, como trazadores naturales que conducen a modelos de contenido de agua del suelo y agua intersticial produciendo información sobre la dinámica del agua cercana a la superficie

Por otro lado, todas las técnicas espectroscópicas se ven afectadas por las variaciones de temperatura y presión, parámetros por los cuales resultan en errores de concentración muy grandes. La CRDS tiene un sistema de presión y temperatura interno perfectamente regulado para evitar dichas variaciones, se debe tener cuidado en siempre mantener constantes estos parámetros externos.

En las conclusiones derivadas del trabajo de investigación que se presenta, se incluye que para evitar el efecto memoria que puede existir en los instrumentos que utilizan la técnica IRIS específicamente CRDS se deben despreciar las primeras inyecciones de muestra, la cantidad dependen del analista (preferentemente pueden ser la primera o las tres primeras inyecciones).

En esta tesina se demuestra que el uso de la IRIS para el análisis estable del isótopo de hidrógeno y oxígeno del agua está aumentando. Si bien IRIS tiene muchas ventajas sobre la espectrometría de masas de relación de isótopos tradicional

(IRMS), también puede ser propenso a errores que no afectan los análisis de IRMS. Cabe resaltar que, de particular preocupación es el potencial de contaminantes en la muestra de agua para interferir con la espectroscopia, lo que conduce a datos erróneos de isótopos estables. Se determinó que la actualidad se desconoce hasta qué punto los contaminantes pueden interferir con IRIS y, por lo tanto, afectar la calidad de los datos.

El uso de CRDS para el análisis de isótopos estables del agua ofrece una gran promesa para las investigaciones que se buscan realizar en campo ya que los analizadores son portátiles, de alta precisión y de bajo costo. Sin embargo, como ya se ha mencionado diversos datos de investigaciones realizadas en las bibliografías registradas sugieren que esta tecnología es altamente susceptible a la interferencia de contaminantes orgánicos y que es necesario tener precaución al analizar muestras que pueden contener algún tipo de contaminante orgánico. Se sugiere que antes de realizar los análisis de las muestras, se lleven a cabo pruebas sobre la influencia de los contaminantes contenidos en la muestra y las posibles técnicas para su eliminación.

Los nuevos equipos IRIS basados en láser, han abarcado grandes investigaciones aumentando el número de laboratorios que actualmente realizan análisis de isótopos estables. Además, de que esta técnica es el primer equipo analítico que se puede operar fuera del laboratorio para mediciones reales in situ, incluso en lugares remotos de investigación. Esto ofrece nuevas posibilidades en varios campos de investigación relacionados con el agua. No obstante, aún se espera una alta precisión para los resultados.

Finalmente quedaría plantear cuales podrían ser las futuras líneas de investigación como continuación del trabajo desarrollado en la presente tesina. Además, aún queda mucha investigación por delante en la aplicación de la espectroscopia de absorción láser de intracavidad en el campo de la hidrología y asignaturas similares.



43

*“No sería un gran universo si no fuera el hogar de las
personas que amas”.*

Stephen Hawking

⁴³ Poster de Leonid Afremov.

Capítulo 8. BIBLIOGRAFIA.

- Agafoshin, N. P. (1977). *Ley periódica y sistema periódico de los elementos de Mendeleiev*. Reverté. España.
- Aguilar, S. G., Cruz, J. S. & Flores, V. J. (2014). Una ojeada a la materia. Ed. Fondo de cultura económica.
- Andrade, M., Zaratti, F., Forno, R., Gutiérrez, R., Moreno, I., Velarde, F., *et al.* (2015). Puesta en marcha de una nueva estación de monitoreo climático en los andes centrales de Bolivia: La estación Gaw/Chacaltaya. *Revista Boliviana de Física*. 26, 6-15.
- Barreto, P. (2009). Procedimiento de muestreo de agua superficial. Recuperado de: http://biorem.univie.ac.at/fileadmin/user_upload/p_biorem/education/research/p_rotocols/procedimiento_de_muestreo_de_agua_superficial.pdf
- Bautista, M. M. (2009). *Avances en la aplicación de la espectroscopia NIR en la industria farmacéutica. Introducción a PAT y técnicas de imagen* (Tesis doctoral). Universidad Autónoma de Barcelona. España.
- Berden, G. & Engeln, R. (2009). *Cavity ring-down spectroscopy: techniques and applications*. Wiley-Blackwell. USA.
- Brown, T. L., LeMay, H. E., Bursten, B. E. & Burdge, J. R. (2004). *Química. La ciencia central*. 9na edición, PEARSON Educación. México.
- Bruce, N. (Sin fecha). Análisis espectral por un prisma. Laboratorio de Óptica Aplicada, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, UNAM. México.
- Busch, K.W. & Busch, M. A. (1997). "Cavity ring-down spectroscopy: An ultratrace absorption measurement technique." ACS Symposium Series 720, Oxford.

- Caballero, E. (1989). Fraccionamiento isotópico: efecto de la composición química. *Estudios geológicos*, 45(5-6), 299-314.
- Camacho, M. H. & Guzmán, A. D. (2005). Implementación de una red de muestreadores de isótopos estables en la precipitación para obtener la recta meteórica local. Bucaramanga, Colombia.
- Campos, A. D. (1998). *Procesos del ciclo hidrológico*. Ed Universitaria Potosina. México.
- Castellan, G.W. (1987). *Fisicoquímica*. Segunda edición, Pearson educación. México.
- Castillo, R., Morales, P. & Ramos, S. (1984). EL OXIGENO-18 EN LAS AGUAS METEORICAS DE MEXICO. Instituto de Física, UNAM. México.
- Catalán, J. G. (1969). *Química del agua*. Editorial Blume. Madrid, España.
- Chadwick, K. H. (1982). Interés internacional de la certeza de dosis en tecnología radiológica. OIEA BOLETÍN, VOL. 24 (nº 3), 9-12. Recuperado de: https://www.iaea.org/sites/default/files/24305980912_es.pdf
- Chang, R. (2008). *Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas*. Ed. McGraw-Hill. México.
- Chang, R. (1999). *Química*. Ed. McGraw-Hill. México.
- Chereque M. W. (1989). *Hidrología: para estudiantes de ingeniería civil*. PUCP. Lima, Perú.
- Chesson, L. A., Bowen, G. J. & Ehleringer, J. R. (2010). Analysis of the hydrogen and oxygen stable isotope ratios of beverage waters without prior water extraction using isotope ratio infrared spectroscopy. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 24: 3205–3213.
- Chico, I. J. (2016). *Aplicaciones de los sistemas de información geográfica y determinación de los parámetros morfométricos de una cuenca hidrográfica* (Trabajo de graduación). Guatemala.

- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465), 1702-1703.
- Cruz, G. D., Chamizo, J. A. & Garritz, A. (1991). *Estructura atómica un enfoque químico*. Ed. ADDISON-WESLEY Iberoamericana, S.A. Facultad de Química UNAM, México.
- Cuadrat, J. M. (2004). *Climatología*. Ed. Catedra. Madrid, España.
- Dapeña, C. & Panarello, H. O. (2008). Isótopos en precipitación en Argentina. Aplicaciones en estudios Hidrológicos e Hidrogeológicos. In IX Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea. ALHSUD (Vol. 400). Argentina.
- Daub G. W. & Seese W.S. (2005). *Química*. Person educación. México.
- Davis, M. L. (2005). *Ingeniería y ciencias ambientales*. McGraw Hill. México.
- Della, S. A. (2013). *Uso de isótopos estables en la medición de la composición corporal: fundamentación y estudios en Uruguay*. Escuela de nutrición. República de Uruguay.
- Dennis, K. (2015). *Using CRDS to measure stable isotopes of water: an overview of the technology, configurations and applications*. IAEA. Vienna, Austria.
- Dubinchuk, V., Fröhlich, K. & Gonfiantini, E. (1989). Hidrología isotópica, un medio para investigar la contaminación de las aguas subterráneas. *Crónicas, OIEA Boletín*, 1.
- Elguero, B. J. (2007). *España y los elementos de la tabla periódica*. Anales de Química. Madrid, España.
- Felipe, M. N. & Miguel, H. V. (2012). *Uso de isótopos estables en investigaciones en ecología*. Ambiociencias. Universidad de León.
- Fontal, B., Suárez, T., Reyes, M., Bellandi, F., Contreras, R., & Romero, I. (2005). *El espectro electromagnético y sus aplicaciones*. ULA. Mérida, Venezuela.

- Garritz, A. & Chamizo, J.A. (1994). *Química*. Adison-Wesley Iberoamericana, S.A. E.U.A.
- Geldern, R. V. & Barth, J. A. (2012). Optimization of instrument setup and post-run corrections for oxygen and hydrogen stable isotope measurements of water by isotope ratio infrared spectroscopy (IRIS). *Limnol. Oceanogr.: Methods*. 10, 1024–1036.
- González, L. H. & Mejía, M. A. (2014). Optimización, calibración y validación por intercomparación de mediciones de un analizador láser de isótopos estables de Hidrógeno y Oxígeno en muestras de agua natural. Su empleo en el acuífero profundo del Valle de México. SEMARNAT. Proyecto TH-1404.1.
- González, M. (2008). Fotodegradación de productos plásticos elaborados con polietileno lineal de baja densidad. Centro de investigaciones en óptica A. C. Aguascalientes México.
- Gómez, E. (2010). Tema 3, Fuentes de luz y emisión láser. Departamento de Física Aplicada III. Universidad de Sevilla.
- Gómez, R. & Murillo, R. (2006). Espectroscopia infrarroja. UNAM, México.
- Gonfiantini, R. & Araguas, A. R. (1988). Los isótopos ambientales en el estudio de la intrusión marina. OIEA. Viena, Austria.
- Guerrero, R. & Berlanga, M. (2006). Isótopos estables: Fundamento y aplicaciones. Actualidad SEM.
- Gupta, P., Noone, D., Galewsky, J., Sweeney, C. & Vaughn, B. (2009). Demonstration of high-precision continuous measurements of water vapor isotopologues in laboratory and remote field deployments using wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) technology. *RAPID COMMUNICATION IN MASS SPECTROMETRY*. 23:2534-2542.
- Halliday, D., Resnick, R. & Walker, J. (2002). *Fundamentos de Física Vol.2*. Compañía editorial continental. México.

- Halliday, D., Resnick, R. & Krane, K. S. (1995). *Física Vol.2*. Compañía editorial continental. México.
- Hanna, M. W. (1983). *Mecánica cuántica para químicos*. Fondo educativo interamericano. México.
- Herbelin, J. M., & McKay, J. A. (1981). *Development of laser mirrors of very high reflectivity using the cavity-attenuated phase-shift method*. *Applied optics*, 20(19), 3341-3344.
- Huheey, J. E. (1981). Química inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad. 2da Edición, Capítulo 11.
- Hurtado, J. I. L., & Soria, B. Y. M. (2007). El hidrógeno y la energía. Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI.
- IAEA (2009). Reference Sheet for International Measurement Standards
- Jiménez, O. F. (1994). El ciclo hidrológico y el hombre: hacia un uso sustentable del agua. Turrialba, Costa Rica.
- Kelly, J.F., Atudorei, V., Sharp, Z. D. & Finch, M.D. (2002). Insights into Wilson's Warbler migration from analyses of hydrogen stable-isotope ratios. *Oecología* 130:216–221.
- LaFranchi, B. (2003). *Cavity Ring Down Spectroscopy: History, Fundamentals, and Applications*. *Chemistry*, 226, 1-18.
- Lazo Jara, P. X. & Mosquera Rojas, G. M. (2011). Fraccionamiento y concentración de deuterio ($\delta^2\text{H}$) y oxígeno-18 ($\delta^{18}\text{O}$) en diferentes fuentes de agua que aportan a la cuenca del río Zhurucay. (Bachelor's thesis). Alemania.
- Lehmann, K. K., Berden, G. & Engeln, R. (2009). *Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications*. Blackwell Publishing, Ltd.
- LIMS para Láseres 2015. (2016, Diciembre 20). Recuperado de <http://www-naweb.iaea.org/naweb/napc/ih/documents/LIMS/LIMS%20para%20Lasers%202015%20-%20MANUAL%20DE%20USUARIO.pdf>

- López, D. (2006). Medida de coeficientes de absorción mediante la técnica de espectroscopia intracavidad láser. Departamento de Física Aplicada.
- Maderey Rascon, L. E. & Roman, J. (2005). Principios de hidrogeografía. Estudio del ciclo hidrológico. UNAM.
- Maron, S.H. (2010). Fundamentos de fisicoquímica. México: Limusa.
- Martín, G. P., Barbeta, A., Voltas, J., Pañuelas, J., Denisse, K., Palacio, S., Dawson, T. E. & Ferrio, J. P. (2015). Isotope-ratio infrared spectroscopy: a reliable tool for the investigation of plant-water sources?. University of California. Berkeley, USA.
- Mejía, M., González, L., Espinoza, J., González, J. (2012) Determinación de las aportaciones de agua dulce a las lagunas costeras Chacahua y Salina Grande, Oaxaca, México, por medio de isótopos ambientales. Tecnología y Ciencias del Agua, vol. III, núm. 3.
- Menchaca, A. (1996). El discreto encanto de las partículas elementales. Fondo de cultura económica. México.
- Mondragón, P. C. (2017). ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO PARA TODOS... y 51 espectros de alimentos consumidos en México. Jalisco, México.
- Mook, W. G. (2002). Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico: principios y aplicaciones (Vol. 1). IGME. Vienna.
- Morales, P. & Cienfuegos, E. (Sin fecha). METROLOGIA DE ISÓTOPOS ESTABLES Y MATERIALES DE REFERENCIA UTILIZADOS PARA LA DETERMINACIÓN ISOTÓPICA DE CARBONO, NITRÓGENO, OXIGENO, HIDRÓGENO, Y AZUFRE. Instituto de Geología, UNAM. Recuperado de <http://www.cenam.mx/memorias/descarga/Memorias%20Simposio/documentos/ta-or023.pdf>
- Morcillo, R. J. & Orza, S. J. (1972). *Espectroscopia, estructura y espectros atómicos*. España.
- Morcillo, R. J. (1974). *Espectroscopia infrarroja*. Madrid, España.

- OIEA. (1989). Estudios de hidrología isotópica en América latina. Vienna.
- O'Keefe, A., Scherer, J., Paul, J. & Saykally, R. (1998). Cavity Ringdown Laser Spectroscopy (CRDS): History, Development, and Applications. University of California, Berkeley.
- Ordoñez, J. (2011). Contribuyendo al Desarrollo de una Cultura del Agua y la Gestión Integrada del Recurso Hídrico. Lima, Perú.
- PICARRO. (2008). Incredibly simple spectroscopy: Exceptionally credible data. Sunnyvale, CA. Recuperado de https://www.picarro.com/assets/docs/Picarro_AN015_calibration.pdf
- PICARRO. (2011). L2130-i $\delta D/\delta^{18}O$ Ultra High-Precision Isotopic Water Analyzer. Santa Clara, CA.
- PICARRO. (2018). Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS). EU. PICARRO. Recuperado de https://www.picarro.com/technology/cavity_ring_down_spectroscopy
- Plata, B.A. (1996). *Generalidades sobre isótopos estables del agua*. Curso sobre Hidrología, 1ª Edición. Universidad Autónoma de Madrid, España.
- Raya, J. (2003). *Composición isotópica del vapor de agua atmosférico en el sureste de la península ibérica* (Tesis doctoral). Universidad de Granada, España.
- Redondo, O. R. (2008). Fundamentos teóricos y técnicos de los isótopos estables. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid.
- Reyes, G. C., & Andrade, J. L. (2007). Los isótopos estables del hidrógeno y el oxígeno en los estudios ecofisiológicos de plantas. Boletín de la Sociedad Botánica de México, (80). Recuperado de: <http://www.redalyc.org/pdf/577/57780003.pdf>
- Rodríguez, J. A. (s.f). Introducción a la termodinámica con algunas aplicaciones de ingeniería. Universidad Tecnológica Nacional.

- Rodríguez, N. C. (2004). Línea Meteorítica Isotópica de Colombia. Meteorol. Colomb. 8:43-51. Bogotá, D.C. Colombia.
- Rubison, K. A. & Rubinson, J. F. (2004). Análisis instrumental. Ed. Pearson. Madrid, España.
- Sagan, C. & Shklovskii, I. S. (2003). Vida inteligente en el universo. Editorial Reverté, S.A.
- Sánchez, C. J., Zapata, Z. J. & Balanzario, Z. J. (1996). *Ciencias de la Tierra*. Ed. Trillas. México.
- Sánchez, E. C. (2014). La aplicación de isótopos estables en la arqueología: el caso de $\delta^{18}\text{O}$ en los restos óseos de una población de la edad de bronce de la Mancha: La Motilla del Azuer (Daimiel, Ciudad Real). *Arqueología y territorio* (n°11, 15-24).
- Sears, F. W., Zemansky, M. W. & Young, H. D. (1988). *Física universitaria*. ADDISON-WESLEY Iberoamericana. México.
- Serway, R. A., & Jewett, J. W. (2005). *Física para ciencias e ingeniería*. (Vol. 6). Thomson.
- Simbrón, J. L. (2015). Reflexiones sobre la memoria del agua y los espectros infrarrojos en el área de salud: a propósito de determinar la composición corporal con isótopos estables. *Revista Cuadernos*, Vol, 56(2).
- Sirlin, E. (2006). *Física de la luz*. Universidad de Buenos Aires.
- Skoog, D. A., Holler, F.J. & Crouch, S. R. (2008), *Principios de análisis instrumental*. 6ta edición, Cengage Learning.
- Skoog, D. A. & Leary, J. J. (1992). *Análisis Instrumental*. Ed. McGraw-Hill, México.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. & Crouch, S. R. (2005). *Fundamentos de Química Analítica*. Ed. CENGAGE Learning.
- Snoeyink, V. L. & Jenkins D. (1990). *Química del agua*. Ed. Limusa. México

- Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons.
- Strobel, H. A. (1982). *Instrumentación química*. Ed. Limusa. México.
- Todolí, J. (2008). Métodos Espectroscópicos de Análisis. Recuperado de: <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/.../métodos%20espectrocópicos%20de%20análisis.pdf>
- Unesco. (2012). Glosario hidrológico internacional. Secretaria de la Organización Meteorológica Mundial.
- Valenzuela, L., Ramirez, J. H. & Palomares, R. B. (2013). Composición Isotópica del Agua Subterránea y su Relación con la Salinidad en el Valle de San Luis Río Colorado en Sonora, México. Información Tecnológica, Vol. 24(2). Recuperado de: <http://www.scielo.cl/pdf/infotec/v24n2/art08.pdf>
- Villanueva, E. R., Villanueva, D. J., & Rodríguez, S. M. (2017). PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN PRINCIPAL. Geofísica, UNAM. México.
- Vogler, E. D. (2005). Open-path and fiber-based Cavity Ringdown Spectroscopy (Tesis Doctoral). Diss. ETE No. 16278.
- Wassenaar, L. I., Van Wilgenburg, S. L., Larson, K. & Hobson, K. A. (2009). A groundwater isoscape (δD , $\delta^{18}O$) for Mexico. *Journal of Geochemical Exploration* 102 (2009) 123-136.
- Watty, M. B. (1982). *Química analítica*. Ed. Alhambra. México.
- Werner, J. (1996). *Introducción a la hidrogeología*. UANL. 132-140.
- West, A.G., Goldsmith, G. R. & Dawson, T. E. (2010). Performance of Isotope Ratio Infrared Spectroscopy (IRIS) for analyzing waters containing organic contaminants: Problems and solutions. In AGU Fall Meeting Abstracts.
- West, A. G., Goldsmith, G. R., Matimati, I. & Dawson, T. E. (2011). Spectral analysis software improves confidence in plant and soil water stable isotope

analyses performed by isotope ratio infrared spectroscopy (IRIS). *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 25, 2268–2274.

- Willard, H. H., Merritt, Jr. L., Dean, J. A. & Settle, Jr., F. (1992). *Compañía editorial continental*. México
- Winkler, R. & Peters, R. (2013). *Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS): High precision measurements suitable for field, mobile and lab-based work*. Universidad de Bristol. Inglaterra.
- http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/PRACTICA6ESPECTROFOTOMETRIA_21576.pdf Consulta febrero 2017.
- <http://diccionario.raing.es/es> Consulta a lo largo de los años 2017 y 2018.
- <https://energia-nuclear.net/definiciones/isotopo.html> Consulta febrero 2017.
- <https://es.scribd.com/document/336288478/AGUA-Y-SUS-Isotopologos> Consulta febrero-marzo 2017
- <https://www.emerson.com/es-mx/automation/measurement-instrumentation/gas-analysis/about-quantum-cascade-laser-analyzers> Consulta febrero 2018.
- <https://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/sinmarcos/elementos/o.html> Consulta febrero-marzo 2017
- https://www.picarro.com/sites/default/files/COO_WS-CRDS_vs_IRMS.pdf Consulta marzo 2018