

Comparação entre os métodos IRMS
e CRDS na determinação das razões
isotópicas $^2H/^1H$ e $^{18}O/^{16}O$ em água

TÁRCIO HENRIQUE RIBEIRO DOS SANTOS

VIRTUTE SPIRITUS

Comparação entre os métodos IRMS e CRDS na determinação das razões isotópicas $^2H/^1H$ e $^{18}O/^{16}O$ em água

por

TÁRCIO HENRIQUE RIBEIRO DOS SANTOS

Licenciado em Física (Universidade Federal da Bahia – 2011)

Bacharel em Física (Universidade Federal da Bahia – 2011)

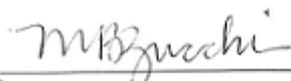
Orientadora: Profa. Dra. Maria do Rosário Zucchi

Co-orientador: Prof. Dr. Thierry Jaques Lemaire

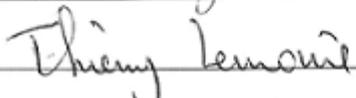
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Apresentada ao Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Física, Instituto de Física,
Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de
MESTRE EM FÍSICA

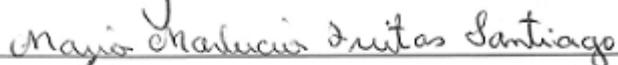
Banca Examinadora



Dra. Maria do Rosário Zucchi (UFBA)



Dr. Thierry Jacques Lemaire (UFBA)



Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago (UFC)



Dr. Alexandre Barreto Costa (UFBA)

Aprovada em 18 de outubro de 2013

A presente pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Física Nuclear Aplicada, com recursos da CAPES e da PETROBRAS

Sistema de Bibliotecas da UFBA

Santos, Tércio Henrique Ribeiro dos,

Comparação entre os métodos IRMS e CRDS na determinação das razões isotópicas $^2H/^1H$ e $^{18}O/^{16}O$ em água / Tércio Henrique Ribeiro dos Santos. — Salvador, 2013.

101 f.: il. Inclui apêndice.

Orientadora: Profa. Dra. Maria do Rosário Zucchi

Co-orientador: Prof. Dr. Thierry Jaques Lemaire

Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Física. Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, 2013.

1. Isótopos estáveis. 2. Espectroscopia de laser. 3. Espectrometria de massa. 4. Hidrologia. I. Zucchi, Maria do Rosário. II. Lemaire, Thierry Jacques. III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Física. IV. Título.

CDD – 541.388 CDU – 556:54

Dedico este trabalho aos meus pais,
Joaquim e Cristine.

Agradecimentos

À Deus.

À Professora Maria Zucchi, pela orientação, incentivo, amizade e por estar sempre presente e disposta a ajudar.

Ao Professor Thierry Lemaire, pela orientação, discussões, dicas, apoio e ajuda neste trabalho e pela amizade.

À Professora Maria das Graças, pela ampla orientação e amizade.

Ao Professor José David, pela paciência nas aulas de quântica.

Aos amigos que fiz, Caio "verde", Caio "vermelho", Ismael, Mônica, Eli, Andréia, José Roberto, Danilo, Clementino, Michel e Paula, pela ajuda, apoio, incentivo, conselho e amizade.

Aos amigos de infância, Joca, Fred, Pablo, Paulo, Bequinho, Camargo, Zé e Maurício pelo apoio, incentivo, conselhos e amizade.

Ao Professor Antonio Expedito, pela ajuda.

Ao Professor Alexandre Barreto, pela ajuda e sempre solícito para tirar dúvidas.

Aos meus pais Cristine e Joaquim, por todo carinho e apoio.

À minha namorada Mayara, por estar do meu lado, pela compreensão e apoio.

Aos meus irmãos Tarcísio e Tércio, pelo apoio.

Às professoras Denise e Giovana, pela ajuda com a estatística.

Aos colegas de curso pela agradável convivência nesse período.

Aos funcionários do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, Elenita, Marcos e Araçá.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

A informação quantitativa sobre a variação natural das abundâncias isotópicas em água é de grande importância para uma gama de áreas. Devido a grande diversidade de aplicações em tipos de amostras, é necessário que as análises isotópicas apresentem boa precisão, bem como exatidão e reprodutibilidade. Este trabalho compara as técnicas CRDS - *Cavity Ring-Down Spectroscopy* e IRMS - *Isotope Ratio Mass Spectrometry* a partir da determinação dos valores isotópicos $^2H/^1H$ e $^{18}O/^{16}O$ em água de dois padrões secundários do Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA), denominados PB3 e PB4 e também um material certificado GISP *Greenland Ice Sheet Precipitation*, usado como verificador da qualidade destas medidas. O método tradicional utilizado para medir razões isotópicas é a espectrometria de massa de razão isotópica (IRMS). Devido à natureza da molécula, as amostras não são introduzidas diretamente no espectrômetro de massa. A água é convertida quimicamente em CO_2 e H_2 , e as razões isotópicas $^{18}O/^{16}O$ e $^2H/^1H$ são determinadas. A outra técnica, CRDS, é um sistema absorção a laser que tem grande potencial para a detecção de espécies atômicas e moleculares com alta sensibilidade através da medida da razão de absorção da luz, como função do tempo, confinada dentro de uma cavidade óptica de alta *finesse*. Nessa técnica a amostra de água é convertida em vapor sem a necessidade de processos de conversão química. Testes estatísticos paramétricos (Teste T) e não paramétricos (Wilcoxon) foram realizados no intuito de verificar se os resultados obtidos nos sistemas CRDS e IRMS são provenientes de uma mesma população. Os valores das abundâncias isotópicas dos dois padrões secundários, PB3 com $\delta D = -1,9 \pm 0,4$ (‰) e $\delta^{18}O = -2,19 \pm 0,24$ (‰) e PB4 com $\delta D = -71,4 \pm 0,4$ (‰) e $\delta^{18}O = -10,08 \pm 0,19$ (‰) foram determinados com boa precisão. Para o padrão certificado, GISP, encontrou-se valores de $\delta D = -189,3 \pm 0,5$ (‰) e $\delta^{18}O = -24,69 \pm 0,20$ (‰). Ambas as técnicas apresentam fatores que interferem na precisão das medidas e necessitam de correções. Comparando os resultados, verificou-se uma maior exatidão para medidas realizadas com o CRDS e maior precisão para IRMS, com os resultados dentro do intervalo de tolerância de $0,2$ ‰ para o $\delta^{18}O$ e $2,0$ ‰ para o δD em hidrologia isotópica.

Palavras-chave: Isótopos estáveis, CRDS, IRMS.

Abstract

Quantitative information on the variation of natural isotopic abundances in water is of great importance in a variety of areas. Due to the wide range of applications and types of samples, it is necessary that the isotopic analysis show good precision and accuracy and reproducibility. The present study compares the techniques Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) and Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS), from the determination of the values isotopic $^2H/^1H$ and $^{18}O/^{16}O$ in water of the two secondary standards of the Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA), called PB3 and PB4 and also a certified material, GISP, Greenland Ice Sheet Precipitation, used as a quality tester of such measures. The traditional method used to measure the isotopic ratio is isotope ratio mass spectrometry. Because of the nature of the molecule, the samples are not introduced directly into the mass spectrometer. The water is chemically converted to CO_2 and H_2 , and the isotopic ratios $^{18}O/^{16}O$ and $^2H/^1H$ are determined. The other technique, CRDS, is a system of absorption laser which has a great potential for the detection of atomic and molecular species with high sensitivity by measuring the light absorption ratio, as a function of time, confined within an optical cavity of high finesse. In this technique the sample water is converted into steam without conversion processes. Parametric statistical tests (Test T) and nonparametric (Wilcoxon) were performed in order to verify whether the results obtained in the system, CRDS and IRMS are from the same population. The values of the isotopic abundances of the two secondary standards PB3 $\delta D = -1.9 \pm 0.4$ (‰) and $\delta^{18}O = -2.19 \pm 0.24$ (‰) and PB4 $\delta D = -71.4 \pm 0.4$ (‰) and $\delta^{18}O = -10.08 \pm 0.19$ (‰) were determined with good accuracy. For standard certified, GISP, has been found values $\delta D = -189.3 \pm 0.5$ (‰) and $\delta^{18}O = (-24.69 \pm 0.20)$ ‰. Both techniques have factors that interfere in accuracy of measurements and require corrections. Comparing the results, there was a greater accuracy for measurements with CRDS and greater precision for IRMS. However, the results are within the tolerance range of 0.2 ‰ to $\delta^{18}O$ and 2.0 ‰ to δD in isotope hydrology.

keyword: stable isotopes, CRDS, IRMS

Sumário

Agradecimentos	5
Resumo	7
Abstract	9
Sumário	11
Índice de Tabelas	13
Índice de Figuras	15
Introdução	19
1 Isótopos Instáveis e Estáveis	23
1.1 Fracionamento isotópico	26
1.1.1 Fracionamento termodinâmico	28
1.1.2 Efeitos isotópicos cinético	31
1.2 A notação δ	32
1.3 Considerações teóricas sobre o fracionamento isotópico da água	33
1.3.1 Modelo de Rayleigh para evaporação - condensação	33
1.3.2 Fracionamento isotópico da água em condições naturais	34
2 Bases físicas dos métodos de medida de razão isotópica em água	39
2.1 Espectrometria de massa	39
2.1.1 Sistema de admissão	39
2.1.2 Fonte de íons	42
2.1.3 Analisador de massas	45
2.1.4 Detector de íons	47
2.2 Espectrometria a laser	51
2.2.1 Espectro infravermelho da água	51
2.2.2 Espectroscopia de cavidade ressonante - CRDS	53

2.2.3	Propriedades da cavidade óptica	58
2.3	Técnicas de análise	62
3	Resultados e discussão	67
3.1	Precisão e exatidão	67
3.2	Análise estatística dos resultados	68
3.3	Efeito de memória	69
4	Conclusão	87
Apêndice A	Correção do íon H_3^+	89
Apêndice B	Correção de íons de mesma massa (correção de Craig)	91
Referências Bibliográficas	93

Índice de Tabelas

1.1	Composição isotópica dos elementos com maior interesse ambiental determinados por espectrometria de massa	26
1.2	Valores de fracionamento isotópico para ^{18}O e 2H no equilíbrio entre água líquida e vapor). Modificado de Majoube (1971).	29
2.1	Linhas de absorção da água no infravermelho próximo tomadas a partir da base de dados HITRAN 2004	53
3.1	Valores isotópicos para o padrão certificado GISP ($\delta D = -189,5 \pm 1,2$ ‰ e $\delta D = -24,76 \pm 0,09$ ‰), e padrões secundários PB3 e PB4 para os métodos CRDS e IRMS sem a aplicação do método estatístico. Os valores entre parênteses são os números de medidas realizadas	74
3.2	Valores isotópicos para o padrão certificado GISP e padrões secundários PB3 e PB4 para os métodos CRDS e IRMS com a aplicação do método estatístico. Os valores entre parênteses são os números de medidas não rejeitadas nos estágios do tratamento estatístico.	74
3.3	Valores isotópicos para o padrão certificado GISP e padrões secundários PB3 e PB4 para os métodos CRDS e IRMS com todos os resultados juntos para a calibração dos padrões secundários PB3 e PB4 onde aplicou-se o tratamento estatístico. Os valores entre parênteses são os números de medidas rejeitadas nos estágios do tratamento estatístico.	74
3.4	Testes estatísticos e resultados do p-valor para as medidas de δD e $\delta^{18}O$ realizadas no CRDS e IRMS para as amostras PB3, PB4 e GISP.	82

Índice de Figuras

1	Descrição geral de um sistema de espectrometria de massa de razão isotópica	20
1.1	Carta de nuclídeos. Os elementos estáveis tem aproximadamente o mesmo número Z de prótons e N de nêutrons. Elementos mais pesados apresentam maior proporção de nêutrons. No gráfico de Z versus N os isótopos estáveis estão representados por círculos fechados e os instáveis por círculos abertos. Modificado de (Hoefs, 2009)	24
1.2	Esquema de curva de energia potencial de dois átomos em uma molécula estável ou entre duas moléculas em um líquido ou sólido. As moléculas mais pesadas ocupam um nível de energia mais baixo que as moléculas mais leves. A diferença na energia do ponto zero entre moléculas com isótopos diferentes é a causa do fracionamento dos isótopos estáveis. E_L representa a energia de dissociação da molécula leve e E_P da molécula pesada. Modificado de Clark e Fritz (1997)	27
1.3	Variação com a temperatura dos fatores de fracionamento isotópico α_{18} e α_D para equilíbrio líquido vapor. Modificado de Faure (1986).	29
1.4	Fracionamento isotópico para temperaturas até $100^\circ C$. Em (a) fracionamento do D e em (b) fracionamento do ^{18}O . (Horita e Wesolowski, 1994)	31
1.5	Fracionamento isotópico para temperaturas acima de $100^\circ C$. Em (a) fracionamento do D e em (b) fracionamento do ^{18}O . (Horita e Wesolowski, 1994)	31
1.6	Linha Meteórica Global reportada por Rozanski et al. (1993). Modificada de Clark e Fritz (1997).	35
1.7	Diagrama esquemático de como os processos climáticos afetam a composição isotópica do oxigênio e hidrogênio na água. Modificado de www.sahra.arizona.edu	36
1.8	Evolução da composição isotópica do hidrogênio e do oxigênio de uma massa de vapor d'água formada sobre a superfície do oceano. Modificado de Hoefs (2009) e Coplen et al. (1983).	37
1.9	Enriquecimento isotópico na evaporação de um corpo d'água para diferentes umidades relativas. As inclinações das retas são designadas pela letra (s). Modificado de Clark e Fritz (1997).	37

2.1	Sistema de dupla entrada para espectrometria de massa de razão isotópica. A válvula de troca gerencia a entrada do gás da amostra e da referência na fonte de íons. Modificado de Wieser e Brand (1999)	41
2.2	(a) Quando o capilar correspondente à referência se move para baixo o gás é misturado com um fluxo de hélio de $4ml/min$. (b) A mistura de (He + gás de referência) segue com um fluxo de $0,25ml/min$ para o espectrômetro de massa. Modificado de Finnigan GasBench II	42
2.3	(a) Não há diluição com o fluxo permanente de He. (b) Há diluição com He. Modificado de Finnigan GasBench II	43
2.4	Esquema de uma fonte de íons por impacto de elétrons. As moléculas são ionizadas na câmara de ionização e posteriormente aceleradas, passando pelas placas de focalização e por fim entrando no analisador. Modificado de Brand (2004).)	44
2.5	Esquema de um setor magnético. (a) Direção da força de Lorentz de acordo com a regra da mão direita. (b) Íons sob a ação da força de Lorentz movendo-se ao longo de uma trajetória circular proporcional a massa. Modificado de Ireland (2013).	45
2.6	Propriedades de focalização de um campo magnético homogêneo. O , I e C são as posições da fonte de íons, plano focal e centro da curvatura, respectivamente. l'_m e l''_m são as distâncias da fonte de íons e do plano focal até a borda do campo magnético, respectivamente. a_m é o raio de curvatura do campo magnético, ϕ_m é o ângulo de deflexão e α é a metade do ângulo de espalhamento do feixe de íons. b'_m e b''_m descrevem a largura ou o deslocamento da fonte ou do plano focal, respectivamente, em uma direção perpendicular ao feixe central. Modificado de Duckworth (1958) e Brand (2004).	46
2.7	Ausência de focalização na direção y . Modificado de Brand (2004)	48
2.8	Os íons entram e saem do ímã com um deslocamento ϵ em relação as paredes do magneto. As bordas do campo magnético atuam como elemento focalizador da direção y . Modificado de Brand (2004)	48
2.9	Esquema geral de um espectrômetro de massa de razão isotópica	49
2.10	Esquema geral de um colector universal triplo de copos de Faraday posicionados ao longo do plano focal do espectrômetro de massa. Modificado de Brand (2004)	50
2.11	Espectro simulado da água no infravermelho próximo a partir da base de dados HITRAN 1996. Modificado de Kerstel e Meijer (2005)	52
2.12	Diagrama mostrando como um espectro CRDS é obtido	54

2.13	Intensidade de luz em função do tempo em um sistema CRDS com e sem amostra.	57
2.14	Padrão de transmissão de Airy mostrando o intervalo espectral livre para uma cavidade óptica variando-se a refletividade R. Quanto maior a refletividade maior será a <i>finesse</i> da cavidade. Os picos tornam-se mais nítidos com o aumento da refletividade dos espelhos. Modificado de Berden e Engeln (2009)	59
2.15	Perfil gaussiano da transmissão de uma cavidade óptica excitada em diferentes modos <i>TEM</i> (Berden e Engeln, 2009).	61
2.16	reação de oxidação do cromo a $850^{\circ}C$ com conseqüente liberação do H_2	63
2.17	Espectro de absorção das espécies isotópicas da água. O primeiro pico é devido à absorção do $H_2^{18}O$ o segundo devido à absorção do $H_2^{16}O$ e o terceiro devido à duas absorções próximas do $H_2^{16}O$ e $^1H^2HO$	65
3.1	Diferença entre exatidão e precisão fazendo uma analogia com um teste de tiro ao alvo.	67
3.2	Análise do efeito de memória no sistema CRDS para o $\delta^{18}O$	70
3.3	Análise do efeito de memória no sistema CRDS para o δ^2H	70
3.4	Análise do efeito de memória no sistema CRDS em escala logarítmica para o $\delta^{18}O$. Verifica-se uma distribuição aleatória em torno do valor mais provável .	71
3.5	Análise do efeito de memória no sistema CRDS em escala logarítmica para o δ^2H . Um comportamento assintótico é verificado em torno da unidade	72
3.6	Faixa de valores para o $\delta^{18}O$ do GISP dentro da faixa de tolerância.	75
3.7	Faixa de valores para o δ^2H do GISP dentro da faixa de tolerância.	75
3.8	Faixa de valores para o $\delta^{18}O$ do PB3 dentro da faixa de tolerância.	76
3.9	Faixa de valores para o δ^2H do PB3 dentro da faixa de tolerância.	76
3.10	Faixa de valores para o $\delta^{18}O$ do PB4 dentro da faixa de tolerância.	77
3.11	Faixa de valores para o δ^2H do PB4 dentro da faixa de tolerância.	77
3.12	Faixa de valores para o $\delta^{18}O$ do GISP para os dois métodos dentro da faixa de tolerância.	78
3.13	Faixa de valores para o δ^2H do GISP para os dois métodos dentro da faixa de tolerância.	79
3.14	Faixa de valores para o $\delta^{18}O$ do PB3 para os dois métodos dentro da faixa de tolerância.	79
3.15	Faixa de valores para o δ^2H do PB3 para os dois métodos dentro da faixa de tolerância.	80
3.16	Faixa de valores para o $\delta^{18}O$ do PB4 para os dois métodos dentro da faixa de tolerância.	80

3.17 Faixa de valores para o δ^2H do PB4 para os dois métodos dentro da faixa de tolerância.	81
3.18 Variação dos valores do δ^2H para o GISP.	82
3.19 Variação dos valores do δ^2H para o PB3.	83
3.20 Variação dos valores do δ^2H para o PB4.	83
3.21 Variação dos valores do $\delta^{18}O$ para o GISP.	83
3.22 Variação dos valores do $\delta^{18}O$ para o PB3.	84
3.23 Variação dos valores do $\delta^{18}O$ para o PB4.	84
3.24 Gráfico comparativo com todos os valores para os dois métodos separados, tratados juntos (CRDS e IRMS), e o valor de referência para o padrão certificado GISP. As linhas verticais e horizontais representam a faixa de tolerância para o $\delta^{18}O$ e δ^2H , respectivamente.	85

Introdução

As medidas das razões D/H e $^{18}O/^{16}O$ em água tem importantes aplicações em diversas áreas, tais como, hidrologia, paleo-climatologia, química da atmosfera, geoquímica e biomedicina. Entretanto, é necessário que a análise das variações isotópicas apresente boa precisão, exatidão e reprodutibilidade.

O primeiro cientista a construir um espectrômetro para a determinação das razões carga-massa dos íons foi J. J. Thomson. O interesse em medidas de espectrometria de massa de variações naturais de isótopos estáveis começaram por volta de 1939. A partir de 1950 melhorias foram realizadas com o objetivo de se alcançar maior precisão nas medidas de abundâncias relativas (Craig, 1957).

A espectrometria de massa de razão isotópica do inglês Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS), dedica-se à medição das razões isotópicas, cuja precisão é crucial para medir as pequenas variações de razões isotópicas de moléculas específicas. Para analisar por espectrometria de massa uma amostra, as suas moléculas necessitam ser ionizadas. Nos espectrômetros de massa de sector magnético, os íons obtidos por ionização das moléculas são acelerados por um campo elétrico, defletidos por um campo magnético e finalmente, detectados. Este método é usado pelos espectrômetros de massa de razões isotópicas para medir o feixe maioritário devido às espécies isotópicas mais abundantes de uma molécula e os feixes minoritários resultantes das espécies menos abundantes. A diferença entre instrumentos convencionais e os de razões isotópicas é que nestes últimos, o produto que se pretende analisar é conhecido e os campos elétrico e magnético são mantidos constantes para que as variações isotópicas duma espécie química sejam medidas com elevada precisão. Resumidamente, Figura 2.1, as etapas para obtenção de um espectro de IRMS é constituído pelas seguintes partes: introdução do gás (amostra); ionização que ocorre na fonte de íons; separação dos íons por um campo magnético em função da razão *massa/carga*; detecção dos íons de massas diferentes pelo multicoletor constituído por copos de Faraday e produção de um sinal eléctrico e saída das razões isotópicas.

Por volta de 1913, Thomson conduziu suas investigações usando um aparato de raios

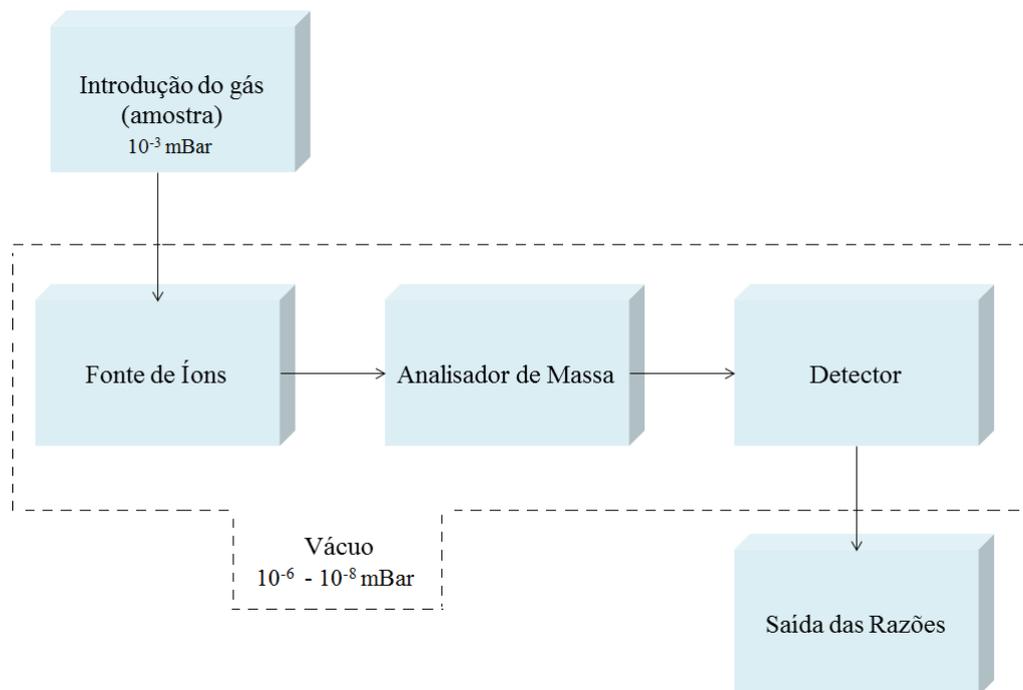


Figura 1: Descrição geral de um sistema de espectrometria de massa de razão isotópica

positivos parabólico e obteve diferentes parábolas de raios positivos introduzindo diferentes gases em descarga elétrica e verificou que as partículas de raios positivos são fragmentos de massa remanescentes quando um ou mais elétrons são removidos do átomo neutro ou da molécula. Com este trabalho, Thomson encontrou forte evidência da existência de duas formas isotópicas do neônio. Esta foi a primeira indicação da existência de isótopos estáveis, embora o conceito de isótopos tenha sido inventado por Soddy dois anos antes. Aston, motivado por Thomson a pesquisar sobre isótopos estáveis por outros métodos, tentou enriquecer um dos isótopos estáveis do neônio por uma série de processos de fracionamento, porém o resultado foi pequeno e pouco conclusivo. Aston então desenvolveu um instrumento denominado "espectrógrafo de massa", que tinha a capacidade de focalizar, bem como analisar raios positivos com maior poder de resolução que o método da parábola. Os primeiros experimentos com o espectrógrafo de massa de Aston promoveram provas consistentes da existência de dois isótopos do neônio. Dempster, em 1918, construiu um aparato diferente com uma maior resolução e em 1935 construiu o primeiro espectrógrafo de massa com dupla focalização. Os espectrógrafos de massa com dupla focalização promoveram uma poderosa ferramenta para análises isotópicas. A partir de 1930, a detecção de íons em espectroscopia de massa começou a ser substituída por sistemas elétricos permitindo uma maior exatidão e sensibilidade na determinação de abundâncias isotópicas. Em 1929, Bleakney introduziu um tipo de fonte de íons em que o gás do elemento de estudo era submetido à bombardeamento

de elétrons. Estas melhorias foram incorporadas por Nier em um novo espectrômetro de massa que também levou vantagem devido aos avanços contemporâneos em sistemas de alto vácuo. Nier conseguiu um padrão de exatidão nunca antes atingido e estabeleceu o padrão para os modernos espectrômetros de massa.

Outra forma introduzida recentemente de determinação de abundâncias isotópicas é através da *Cavity Ring-Down Spectroscopy* (CRDS), uma técnica de absorção a laser que tem o grande potencial para a detecção de espécies atômicas e moleculares com uma alta sensibilidade. O CRDS foi primeiro introduzido por O'Keefe e Deacon em 1988 e consiste de uma técnica de absorção direta de alta sensibilidade que se baseia na medida do tempo de absorção em vez da magnitude de absorção da luz confinada dentro de uma cavidade óptica de alta finesse.

Sistemas ópticos, baseados em espectrometria a laser para determinação de razão isotópica de isótopos estáveis, foram introduzidos como uma alternativa ao tradicional IRMS. A maioria das moléculas relativamente pequenas que são de interesse ambiental, à temperatura ambiente e baixa pressão na fase gasosa, revelam espectros de absorções no infravermelho, frequentemente referida como região "finger print", devido às transições ro-vibracionais individuais que podem ser unicamente associadas a uma das várias espécies isotópicas presentes. Os espectros resultantes são altamente sensíveis à substituição isotópica das moléculas. Isto pode ser explorado para medir isótopos utilizando diferentes esquemas de detecção óptica. Embora estes métodos possam ser muito diferentes em seus princípios físicos, os princípios básicos de medidas ópticas de razão isotópica são os mesmos. Em geral, todas as técnicas ópticas dependem do registro das características espectrais que podem ser exclusivamente atribuídas às espécies isotópicas moleculares de interesse (Kerstel, 2004).

Na técnica CRDS, o decaimento temporal do pulso de luz é monitorado por um detector que mede a intensidade da luz transmitida através de um dos espelhos. A atenuação da luz viajando através da amostra é medida, e a intensidade transmitida através da cavidade segue a lei de Beer-Lambert. Basicamente, um equipamento com base na CRDS é formado por dois espelhos de alta refletividade, acima de 99,99%. Portanto, uma pequena fração da luz é transmitida através de um dos espelhos para o detector a cada ciclo completo (Berden e Engeln, 2009; O'Keefe e Deacon, 1988).

Alguns trabalhos envolvendo a comparação das técnicas já foram publicados. O trabalho de Chesson et al. (2010), que realizou análises isotópicas de bebidas sem extração e com extração da água usando IRMS e CRDS. O trabalho de Brand et al. (2009), que fez uma comparação do sistema laser com o sistema de análise elementar acoplado ao IRMS em amostras de água pura e em misturas com álcool. Um trabalho realizado por West et

al. (2010), que fez um estudo da discrepância entre o sistema laser e a espectrometria de massa de razão isotópica em análises de água de plantas e solos. Os dois últimos trabalhos mostram que cuidados devem ser tomados com o sistema a laser ao analisar águas com contaminantes orgânicos, pois tais moléculas possuem características de absorção na mesma região de frequência da água. No Brasil, pode-se citar o trabalho de Godoy et al. (2012), que fez um estudo da técnica CRDS em águas minerais comerciais de diversas regiões do país.

O objetivo deste trabalho foi comparar a eficácia das técnicas CRDS e IRMS no que diz respeito a precisão e exatidão. Esta comparação possibilitou a introdução da técnica CRDS no Laboratório de Física Nuclear Aplicada, LFNA-UFBA. Convencionou-se dois padrões secundários, PB3 e PB4, para o laboratório utilizando o padrão certificado, GISP, como um verificador da qualidade das medidas. Por fim, realizou-se testes estatísticos (Teste T e Wilcoxon-Mann-Whitney), com o *software* R, para verificar se as médias das duas populações (medidas realizadas no IRMS e CRDS), são iguais.

1

Isótopos Instáveis e Estáveis

Isótopos (do grego *iso-*, igual, e *topos*, lugar) refere-se à isótopos de um elemento na mesma posição na tabela periódica. Os isótopos são átomos que apresentam o mesmo número atômico e diferentes números de massa. A massa atômica A corresponde a soma do número de prótons Z com o número de nêutons N , ($A = Z + N$). Cada isótopo tem diferentes números de nêutrons e por isso, apresentam massas atômicas diferentes.

Os elementos apresentam isótopos estáveis e instáveis (radioativos). A carta de nuclídios, Figura 1.1, mostra que para serem estáveis, os nuclídios devem conter uma proporção específica de nêutrons e prótons.

A equação semiempírica da energia de ligação do núcleo dada por

$$E(Z, A) = a_v A - a_s A^{2/3} - a_c \frac{Z^2}{A^{1/3}} - a_a (A - 2Z)^2 / A + \delta(Z, A) \quad (1.1)$$

descreve o núcleo como um modelo de "gota de líquido". É a energia necessária para separar o núcleo em Z prótons e N nêutrons. As constantes a_v , a_s , a_c , e a_a são encontradas ajustando os dados de energia de ligação para núcleos médios e pesados. O primeiro termo (energia devido ao volume), do lado direito refere-se à energia que é proporcional ao número de massa; o segundo termo (energia devido à superfície), corrige a energia de atração não compensada dos núcleos localizados próximo à superfície do núcleo; o terceiro termo (energia eletrostática), expressa a contribuição para a energia do núcleo devido a energia potencial da carga do núcleo; o quarto termo (efeito de simetria), expressa que, para um dado valor de A , a atração nuclear entre prótons e nêutrons é ligeiramente mais forte que a atração próton - próton e nêutron - nêutron, e o quinto (termo de emparelhamento), representa o fato experimental que dois prótons ou dois nêutrons (núcleo par), são sempre mais fortemente ligados que

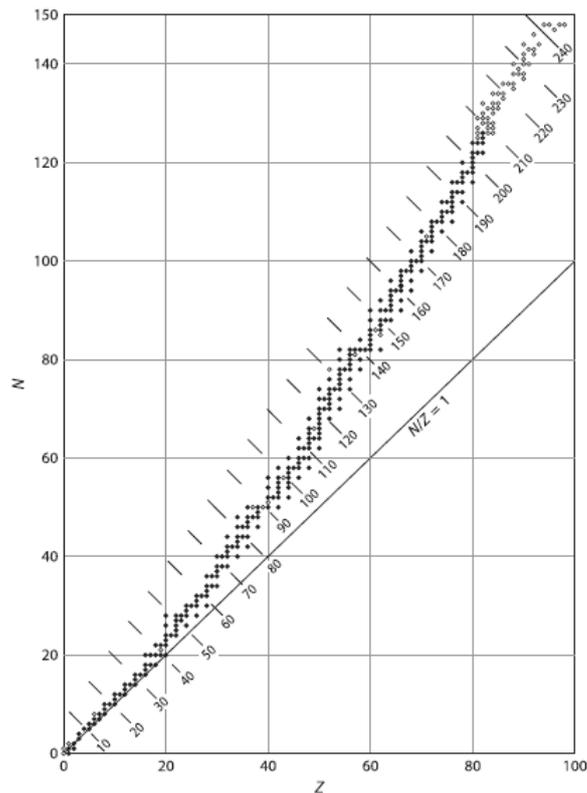


Figura 1.1: Carta de nuclídeos. Os elementos estáveis tem aproximadamente o mesmo número Z de prótons e N de nêutrons. Elementos mais pesados apresentam maior proporção de nêutrons. No gráfico de Z versus N os isótopos estáveis estão representados por círculos fechados e os instáveis por círculos abertos. Modificado de (Hoefs, 2009)

um próton e um nêutron (núcleo ímpar). A fórmula semiempírica dá uma boa descrição das massas dos núcleos estáveis e do núcleo próximo ou sobre a linha de estabilidade. Entretanto, não diz muito sobre muitas propriedades nucleares importantes.

A partir da minimização da Equação(1.1) em relação à Z encontra-se

$$Z = \frac{2A}{4 + 0,031A^{2/3}} \quad (1.2)$$

que indica uma região de mínima energia no diagrama N versus Z da "carta de nuclídeos".

Os elementos leves tem aproximadamente o mesmo número Z de prótons e N de nêutrons, enquanto os elementos mais pesados apresentam um desvio para uma maior quantidade de N . De acordo com Equação (1.2), para os elementos leves ($Z < 40$), o termo A no denominador é muito pequeno, de modo que $Z \approx A/2$ e portanto, $N \approx Z$. Para massas maiores a repulsão eletrostática entre os prótons se torna mais forte e $N > Z$. Isto define uma linha de estabilidade. Núcleos com N e Z situados fora da linha de estabilidade são instáveis. Os

núcleos instáveis que decaem emitindo radiação (partículas - α ou β ou radiação eletromagnética - γ). Tais isótopos decaem em outros elementos chamados isótopos "filhos" afim de alcançarem a estabilidade. O decaimento radioativo é uma função do tempo em unidades de meia-vidas.

Os isótopos radioativos podem ser de longa vida: isótopos criados durante a formação do sistema solar ($\sim 4,6$ bilhões de anos atrás) e ainda presentes na Terra ($^{40}K - t_{1/2} = 1,28$ bilhões de anos; $^{87}Rb - t_{1/2} = 48,8$ bilhões de anos; $^{238}U - t_{1/2} = 4,7$ bilhões de anos; etc). Cosmogênicos: como resultado da interação dos raios cósmicos com a atmosfera e com a superfície da Terra (^{14}C , ^{36}Cl , 3H , ^{32}Si e ^{10}Be). Os núclídeos cosmogênicos possuem curtos tempos de meia - vida (10 a 30.000 anos) e são frequentemente usados para datação de águas. Os isótopos antropogênicos surgem como resultado de atividades humanas tais como testes nucleares, acidentes com reatores e processamento de combustíveis nucleares. Os testes nucleares nas décadas de 1950 e 1960 aumentaram as quantidades de 3H e ^{14}C na atmosfera. O acompanhamento destes isótopos no fundo do oceano permite estudar o fluxo do oceano, correntes, e as taxas de sedimentação. Da mesma forma, em hidrologia permite o rastreamento de recarga recente e taxas de fluxo em zona insaturada. Dentre os isótopos antropogênicos úteis incluem-se muitos dos isótopos cosmogênicos mencionados acima: 3H , ^{14}C , ^{36}Cl e ^{85}Kr (Hoefs, 2009; Albarède, 2011).

Os isótopos que não apresentam decaimentos radioativos são conhecidos como isótopos estáveis. Seus núcleos são estáveis e suas massas permanecem inalteradas. A composição isotópica de isótopos estáveis está, entretanto, sujeita a variações devido ao fracionamento dependente da massa durante processos físicos e químicos. Os isótopos estáveis de maior interesse ambiental são H , C , N , O e S e suas abundâncias relativas encontram-se transcritas na Tabela 1.1. Suas razões isotópicas são definidas pela razão entre a abundância do isótopo raro (pesado), A_r , e a abundância do isótopo mais frequente ou abundante (leve), A_f .

$$R = \frac{A_r}{A_f} \quad (1.3)$$

Assim, a razão isotópica para o isótopo ^{18}O da água é dado por,

$$^{18}R_{(H_2O)} = \frac{H_2^{18}O}{H_2^{16}O} \quad (1.4)$$

Os isótopos são definidos no nível atômico, e quando se combinam formam moléculas com diferentes isótopos. Assim, deve-se definir dois termos, isotopólogos e isotopômeros, definidos a nível molecular (IUPAC, 1997):

Tabela 1.1: Composição isotópica dos elementos com maior interesse ambiental determinados por espectrometria de massa

Isótopo	Abundância natural em (%)
1H	99,9885
2H	0,0115
^{12}C	98,93
^{13}C	1,07
^{14}N	99,636
^{15}N	0,364
^{16}O	99,757
^{17}O	0,038
^{18}O	0,205
^{32}S	94,99
^{33}S	0,75
^{34}S	4,25
^{36}S	0,01

- Isotopólogos: são moléculas que diferem entre si apenas na composição isotópica. Exemplo: $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$, $D_2^{16}O$.
- Isotopômeros: são isômeros que diferem um do outro apenas nas posições dos elementos isotópicos. É uma contração de isômeros isotópicos. Os isotopômeros têm sempre a mesma massa.

1.1 Fracionamento isotópico

O meio ambiente é um sistema complexo controlado por mecanismos de diferenciação causado pelo fracionamento de elementos e isótopos entre as fases presentes nas mudanças de estado (evaporação, condensação, fusão etc), e por mecanismos de mistura (Albarède, 2011). Pode-se definir fracionamento como o processo de partição em proporção desigual, de dois ou mais elementos ou isótopos entre as fases presentes em um mesmo ambiente. Para que o fracionamento isotópico ocorra, é necessário a coexistência de pelo menos duas fases (sólido/líquido, vapor/líquido etc), que apresentem os elementos ou isótopos envolvidos em proporções desiguais.

No estudo de isótopos, frequentemente é usada a razão isotópica por ser uma medida mais precisa que a concentração e menos sensível ao efeito de diluição. A evaporação da água do mar, por exemplo, aumenta a concentração dos íons Cl^- , Na^+ etc, mas não altera as razões entre suas concentrações.

A variabilidade natural das abundâncias isotópicas é resultado de diferentes processos físicos e químicos. Diferenças nas propriedades químicas e físicas resultantes de variações

na massa atômica de um elemento são chamadas de efeitos isotópicos. O fracionamento isotópico ocorre devido a energia de ligação de cada isótopo ser ligeiramente diferente. A energia de ligação varia com a frequência de vibração, f e, portanto, com $1/\sqrt{\mu}$, onde μ é a massa reduzida dos átomos que formam a molécula. Com isso, os isótopos mais pesados reagem mais lentamente (ligação mais forte), que os isótopos leves e, portanto, ocupam níveis mais baixos de energia como pode ser visto na Figura 1.2. Conseqüentemente, elementos leves são mais susceptíveis de apresentarem fracionamento isotópico do que elementos mais pesados.

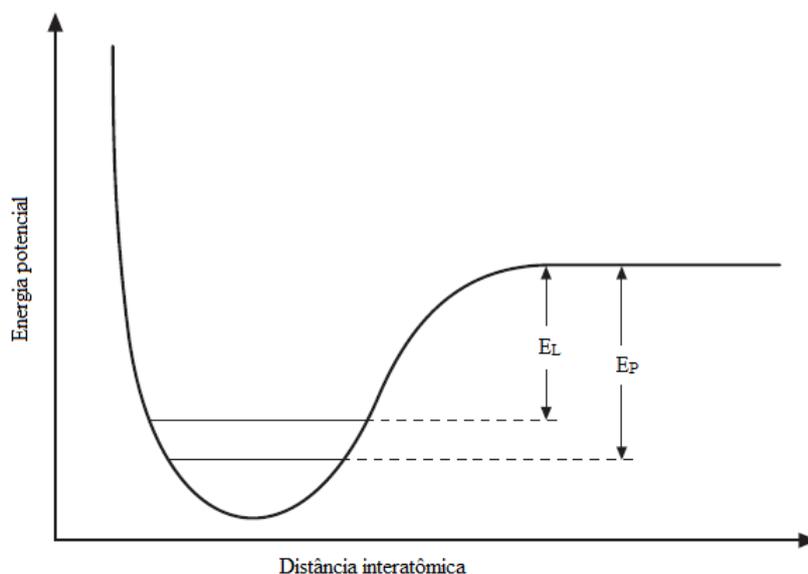
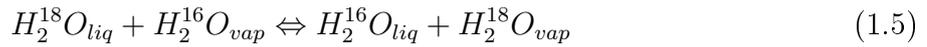


Figura 1.2: Esquema de curva de energia potencial de dois átomos em uma molécula estável ou entre duas moléculas em um líquido ou sólido. As moléculas mais pesadas ocupam um nível de energia mais baixo que as moléculas mais leves. A diferença na energia do ponto zero entre moléculas com isótopos diferentes é a causa do fracionamento dos isótopos estáveis. E_L representa a energia de dissociação da molécula leve e E_P da molécula pesada. Modificado de Clark e Fritz (1997)

O fracionamento isotópico resulta no enriquecimento ou empobrecimento dos isótopos mais raros (pesados) em relação aos mais abundantes (leves) através de processos físicos ou químicos reversíveis ou não. Pode ocorrer como uma mudança na composição isotópica pela transição de um componente de um estado físico para outro (ex. água líquida e vapor), ou em outra substância como CO_2 atmosférico em carbono orgânico por processos fotossintéticos, e também como mudança na composição isotópica entre duas substâncias em equilíbrio (ex. carbonato dissolvido em água e CO_2). Segundo Dansgaard (1964) e Mook e Vries (2001), os principais tipos de fracionamento isotópico que ocorrem na natureza são de equilíbrio e cinético.

1.1.1 Fracionamento termodinâmico

É também conhecido como fracionamento de equilíbrio ou fracionamento isotópico de troca. Este tipo de fracionamento descreve as reações de troca isotópica que ocorrem entre duas diferentes substâncias, diferentes fases ou entre moléculas individuais (Hoefs, 2009). Uma reação de troca isotópica entre o ^{18}O e ^{16}O na água líquida e no vapor de água é descrita por,



A constante de equilíbrio é escrita como,

$$\kappa = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{vap}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{liq}} \quad (1.6)$$

podendo também ser usada em termos da função de partição dependente da temperatura e da pressão (Mook, 2001). Dessa maneira, a constante de equilíbrio é simplesmente o equilíbrio entre duas funções de partição, uma para a espécie isotópica do ^{18}O e outra para o ^{16}O .

$$\kappa = \frac{(Z_{^{18}\text{O}}/Z_{^{16}\text{O}})_{vap}}{(Z_{^{18}\text{O}}/Z_{^{16}\text{O}})_{liq}} \quad (1.7)$$

Onde, a função de partição Z é definida por

$$Z = \sum_i [g_i \exp(-E_i/kT)] \quad (1.8)$$

O somatório é feito sobre todos os níveis de energia permitidos, E_i , das moléculas. O g_i é a degenerescência ou peso estatístico para o i -ésimo nível E_i , k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Nas reações de troca isotópica a constante de equilíbrio, κ , é frequentemente usada como fator de fracionamento isotópico, α . E é definido da mesma maneira para todos os tipos de pares isotópicos ($^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ etc).

$$\kappa = \alpha_{liq-vap} = \frac{R_{vap}}{R_{liq}} \quad (1.9)$$

Onde, $R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ é a razão isotópica calculada para a fase de vapor e para a fase líquida.

Outros fatores influenciam o fracionamento de equilíbrio; o principal é a energia vibracional que está relacionada com a diferença de energia do ponto zero e é dependente da temperatura. A diferença de energia do ponto zero entre dois isótopos decresce com

o aumento da temperatura. Com isso, espera-se maior fracionamento isotópico à baixas temperaturas como pode ser visto na Figura 1.3.

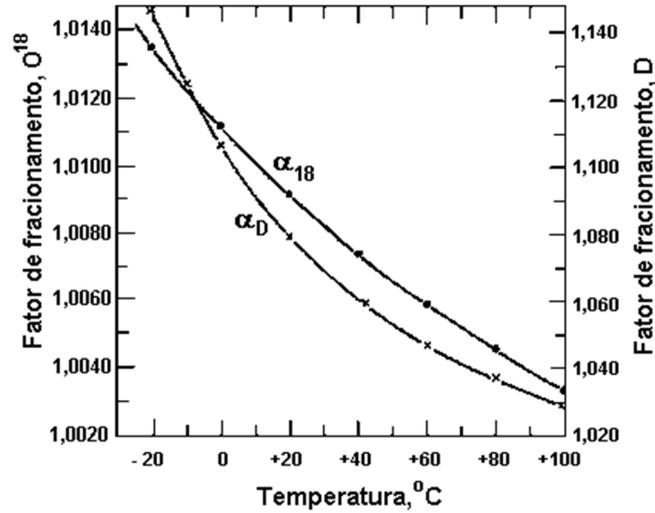


Figura 1.3: Variação com a temperatura dos fatores de fracionamento isotópico α_{18} e α_D para equilíbrio líquido vapor. Modificado de Faure (1986).

Os fatores de fracionamento para o ^{18}O e D na água líquida e no vapor para os isotópicos $H_2^{16}\text{O} - HD^{16}\text{O}$ e $H_2^{16}\text{O} - H_2^{18}\text{O}$, foram medidos de -10 a 100°C por Majoube (1971), Tabela 1.2.

Tabela 1.2: Valores de fracionamento isotópico para ^{18}O e ^2H no equilíbrio entre água líquida e vapor). Modificado de Majoube (1971).

$T^\circ\text{C}$	$10^3 \ln \alpha^{18}\text{O}_{liq-vap}$	$10^3 \ln \alpha^2\text{H}_{liq-vap}$
-10	12,8	122
0	11,6	106
5	11,1	100
10	10,3	93
15	10,2	87
20	9,7	82
25	9,3	76
30	8,9	71
40	8,2	62
50	7,5	55
75	6,1	39
100	5	27

Este autor estabeleceu equações para o fator de fracionamento em função da temperatura para o oxigênio e para o hidrogênio

$$10^3 \ln \alpha^{18}\text{O}_{liq-vap} = \frac{1,137 \times 10^6}{T^2} - \frac{0,4156 \times 10^3}{T} - 2,0667 \quad (1.10)$$

$$10^3 \ln \alpha^2 H_{liq-vap} = \frac{24,844 \times 10^6}{T^2} - \frac{76,248 \times 10^3}{T} + 52,612 \quad (1.11)$$

Existem duas regiões de temperatura para o comportamento da constante de equilíbrio: a de baixas temperaturas e a de altas temperaturas. À baixas temperaturas (muito abaixo da temperatura ambiente), o logarítmo de α tende a $\sim 1/T^2$, onde T é a temperatura em Kelvin, enquanto à altas temperaturas $\ln \alpha \sim 1/T$.

De modo geral, o fator de fracionamento, α , entre compostos (ou fases), "x" e "y", é uma função inversa da temperatura de acordo com a equação polinomial abaixo.

$$10^3 \ln \alpha_{x-y} = A\left(\frac{10^{18}}{T^6}\right) + B\left(\frac{10^{12}}{T^4}\right) + C\left(\frac{10^9}{T^3}\right) + D\left(\frac{10^6}{T^2}\right) + E\left(\frac{10^3}{T}\right) + F \quad (1.12)$$

Onde, A , B , C , D , E e F são constantes e T a temperatura em Kelvin (Beaudoin e Therrien, 2004). Há uma grande quantidade de informações sobre estas constantes na literatura, atualizadas constantemente. Os efeitos da temperatura sobre o fator de fracionamento foram equacionados por diversos autores tanto para o ^{18}O quanto para o D . Para temperaturas abaixo de 100°C , Figura 1.4, pode-se citar Baertschi e Thurkauf (1960), Dansgaard (1961), Merlivat et al. (1963), Craig e Horibe (1963), Craig e Gordon (1965), Ehhalt e Knott (1965), Rennow (1970), Majoube (1971), Stewart e Friedman (1975), Kakiuchi e Matsuo (1979). E acima de 100°C , Merlivat et al. (1963), Bottinga (1968), Kazahaya (1986) e Horita e Wesolowski (1994), Figura 1.5. À temperaturas elevadas, o fator de fracionamento isotópico de equilíbrio tende a unidade, ou seja, quando $T \sim \infty$, $\alpha \sim 1$, pois pequenas diferenças na massa são pouco importantes quando todas as moléculas têm energias cinética e vibracional elevadas.

A medida em $10^3 \ln \alpha_{(x-y)}$ (para cada composto "x" ou "y"), é mais útil, que o simples α , por ser similar ao que é medido no laboratório. Como α é um valor próximo da unidade, a aproximação $\ln \alpha \approx \alpha - 1$ pode ser feita e obtém-se a equação,

$$1000 \ln \alpha_{(x-y)} \approx \delta_x - \delta_y \quad (1.13)$$

Pelo mesmo motivo ($\alpha \approx 1$), é comum usar a quantidade, ϵ - fator de separação (Hoefs, 2009).

$$\epsilon_{L-V} = (\alpha_{L-V} - 1) \times 10^3 = \left(\frac{R_L}{R_V} - 1\right) \times 10^3 (‰) \quad (1.14)$$

que representa o enriquecimento, $\epsilon > 0$, ou empobrecimento, $\epsilon < 0$, do isótopo raro (pesado) em relação ao mais abundante (leve).

Os valores de δ serão discutidos na seção 1.2.

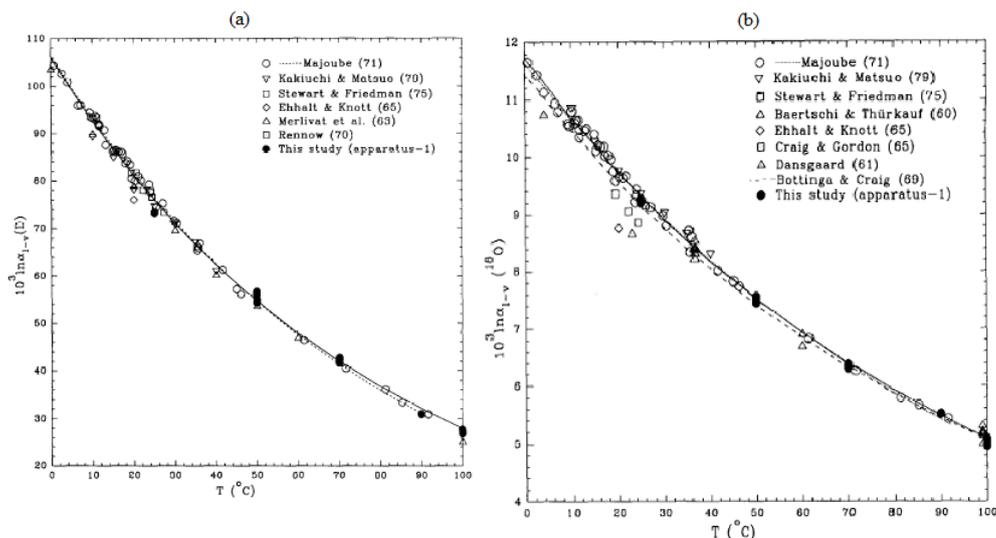


Figura 1.4: Fracionamento isotópico para temperaturas até $100^\circ C$. Em (a) fracionamento do D e em (b) fracionamento do ^{18}O . (Horita e Wesolowski, 1994)

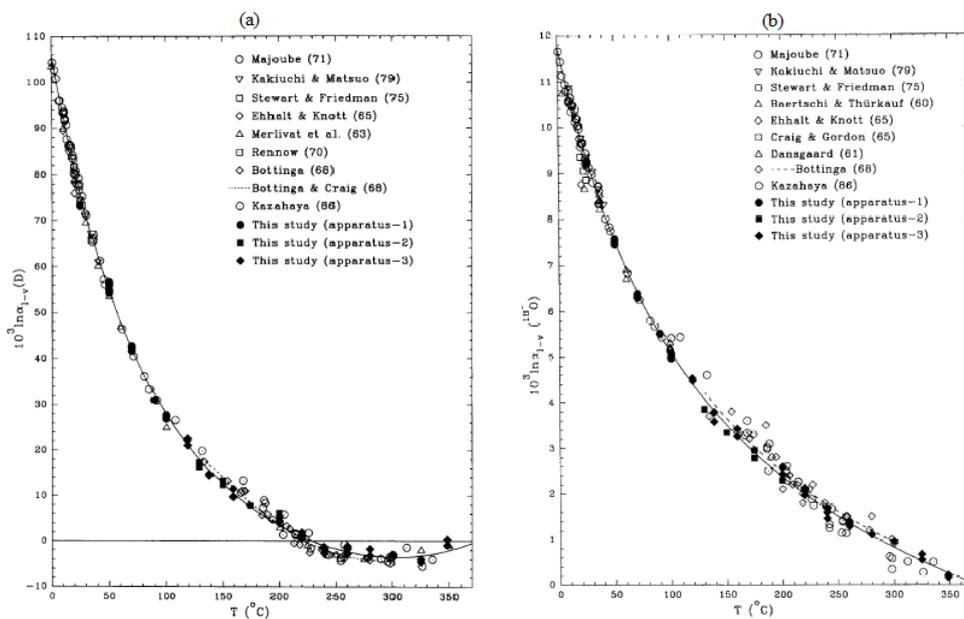


Figura 1.5: Fracionamento isotópico para temperaturas acima de $100^\circ C$. Em (a) fracionamento do D e em (b) fracionamento do ^{18}O . (Horita e Wesolowski, 1994)

1.1.2 Efeitos isotópicos cinético

Este tipo de fracionamento é unidirecional e resulta de processos físicos, químicos e biológicos irreversíveis. Aplica-se à evaporação da superfície da água com retirada do vapor, absorção e

difusão de gases, degradação bacteriana, ciclos fotossintéticos das plantas etc. Neste processo, o isótopo mais leve, que reage mais rapidamente, concentra-se preferencialmente na fase ou componente resultante (ex. vapor d'água). O fator de fracionamento isotópico cinético pode ser expresso por α_k ,

$$\alpha_k = \frac{R_{\text{nova componente ou fase}}}{R_{\text{componente original ou fase original}}} \quad (1.15)$$

Onde, R é a razão isotópica.

Como consequência, se $\alpha_k < 1$ o processo causa um empobrecimento, e se $\alpha_k > 1$ causa o enriquecimento de isótopos pesados (ou raros).

Os efeitos isotópicos cinéticos são geralmente maiores que os de equilíbrio pois o segundo consiste de dois processos unidirecionais opostos. Como consequência, o fator de fracionamento de equilíbrio é a razão de dois fatores de fracionamento cinético.

Outros fatores também influenciam o fracionamento isotópico, tais como: pressão Dri- esner (1997), Horita e Berndt (1999 e 2002) e Polyakov et al. (2006); composição química, Kohn e Valley (1998) e Chacko et al. (2001); e a estrutura cristalina Bottinga (1969), Zheng (1993) e Sharp (1995).

1.2 A notação δ

As variações das razões isotópicas encontradas em processos naturais são muito pequenas, por isso, seu uso não é conveniente. Na década de 1950, McKinney et al. (1950) introduziram a notação delta, δ . Esta notação permite trabalhar mais facilmente com as razões isotópicas. Ela expressa, em partes por mil ($^{\circ}/_{oo}$), o desvio das razões isotópicas relativamente à substâncias de referência ou padrão de acordo com a equação abaixo.

$$\delta_{a/p}(^{\circ}/_{oo}) = \left(\frac{R_a}{R_p} - 1 \right) \times 1000(^{\circ}/_{oo}) \quad (1.16)$$

Onde, R_a é a razão isotópica entre o isótopo estável pesado e o isótopo estável mais leve na amostra; e R_p é a razão isotópica entre o isótopo estável mais pesado e o isótopo estável mais leve na referência ou padrão.

Os valores positivos de δ mostram que a amostra é enriquecida e os negativos empobrecida em isótopos raros em relação à referência ou padrão. Geralmente são usados padrões secundários com valores de δ conhecidos em relação ao padrão primário. Assim, se os valores de δ da amostra em relação ao padrão secundário é conhecido, pode-se calcular o valor da

amostra em relação ao padrão de referência usando a equação,

$$\delta^y X_{a/p_{prim}} = \delta^y X_{a/p_{sec}} + \delta^y X_{p_{sec}/p_{prim}} + \frac{\delta^y X_{a/p_{sec}} \cdot \delta^y X_{p_{sec}/p_{prim}}}{1000} \quad (1.17)$$

Os padrões são geralmente da mesma matriz que a amostra. Ao analisar um lote de amostras é necessário que haja dois ou mais padrões secundários ou primários sendo analisados para que os resultados fiquem mais consistentes.

1.3 Considerações teóricas sobre o fracionamento isotópico da água

No processo de evaporação, se o vapor de água for continuamente removido do sistema, o líquido residual torna-se cada vez mais enriquecido em isótopos pesados, pois as moléculas de água que contêm os isótopos D e ^{18}O tem pressão de vapor mais baixa que as marcadas com os isótopos leves H e ^{16}O . O grau de enriquecimento isotópico pode ser expresso matematicamente pela fórmula de destilação de Rayleigh.

1.3.1 Modelo de Rayleigh para evaporação - condensação

No modelo de Rayleigh se verifica que a concentração do componente com maior pressão de vapor aumenta indefinidamente com a redução do volume. Em uma atmosfera completamente seca (vácuo), à temperatura constante, se o vapor de água é removido constantemente da superfície do líquido não haverá estado estacionário e conseqüentemente a concentração das espécies isotópicas mais pesadas no líquido aumenta continuamente. Esse processo caracteriza uma simple destilação de Rayleigh.

Em um reservatório de água sob estas condições, a variação na quantidade da espécie isotópica mais pesada no reservatório pode ser expressa por,

$$d(V R_{liq}) = R_{vap} dV \quad (1.18)$$

Onde, $R_{vap} dV$ é a fração de isótopos pesados no evaporado, V é o volume de água no reservatório, R_{liq} é a razão isotópica na fase líquida e R_{vap} é a razão isotópica na fase vapor.

Da equação 1.18 vem que,

$$V dR_{liq} + R_{liq} dV = R_{vap} dV \quad (1.19)$$

Sendo $\frac{R_{liq}}{R_{vap}} = \alpha_{liq-vap}$ vem que

$$\frac{dR_{liq}}{R_{liq}} = \left(\frac{1}{\alpha} - 1\right) \frac{dV}{V} \quad (1.20)$$

Integrando, segue que,

$$\ln\left(\frac{R_{liq}}{R_{liq_0}}\right) = \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\left(\frac{1}{\alpha}-1\right)} \quad (1.21)$$

Definindo $f = \frac{V}{V_0}$ como a fração de água residual e R_{liq_0} como a razão isotópica da água inicial, vem que

$$R_{liq} = R_{liq_0} f^{\left(\frac{1}{\alpha}-1\right)} \quad (1.22)$$

Em termos da notação, δ , fica

$$\delta_{liq} = (\delta_{liq_0} + 1) f^{\left(\frac{1}{\alpha}-1\right)} - 1 \quad (1.23)$$

E se tratando de um processo de condensação a equação fica

$$\frac{R_{vap}}{R_{vap_0}} = f^{\alpha-1} \quad (1.24)$$

onde R_{vap_0} é a razão isotópica do vapor inicial e R_{vap} é a razão isotópica instantânea. E analogamente, em termos da notação delta, vem que,

$$\delta_{vap} = (\delta_{vap_0} + 1) f^{\alpha-1} - 1 \quad (1.25)$$

1.3.2 Fracionamento isotópico da água em condições naturais

A molécula da água pode ser encontrada em 9 configurações diferentes. Entretanto, devido à baixa abundância dos isótopos pesados, a maior parte das moléculas da água são encontradas em três combinações com específicas características físicas, são elas: $HD^{16}O$, $H_2^{16}O$ e $H_2^{18}O$.

Modelos sobre variabilidade isotópica levam em consideração fatores como: pressão de vapor, umidade, temperatura, altitude, efeito de quantidade, continentalidade, salinidade, evaporação e suas combinações (Mook, 2001). As composições isotópicas para a água do mar, gelo polar, vapor de água atmosférico e águas de chuva são diferentes devido a diferentes fatores que influenciam no fracionamento isotópico.

A temperatura tem um controle fundamental sobre a precipitação. Para temperaturas elevadas o fator de fracionamento é reduzido (ver seção 1.1). Se distanciando para baixo ou para cima da Linha do Equador, ou seja, caminhando para regiões frias, os valores dos $\delta^{18}O$ e δD são progressivamente negativos. Portanto, o gelo polar se constitui de uma água muito negativa em relação à água do mar.

Os valores dos $\delta^{18}O$ e δD das precipitações mundiais distribuem-se sobre uma reta conhecida como Linha da Água Meteórica Global (LMG) do inglês Global Meteoric Water Line (GMWL), proposta por Craig (1961). A partir da compilação dos valores isotópicos médios anuais do oxigênio e hidrogênio para precipitações monitoradas por estações da IAEA (Agência Internacional de Energia Atômica), Rozanski et al. (1993), obtiveram a equação $\delta^2H = 8,13\delta^{18}O + 10,8$. Ela expressa a relação entre $\delta^{18}O$ e δD nas águas meteóricas como pode ser visto na Figura 1.6.

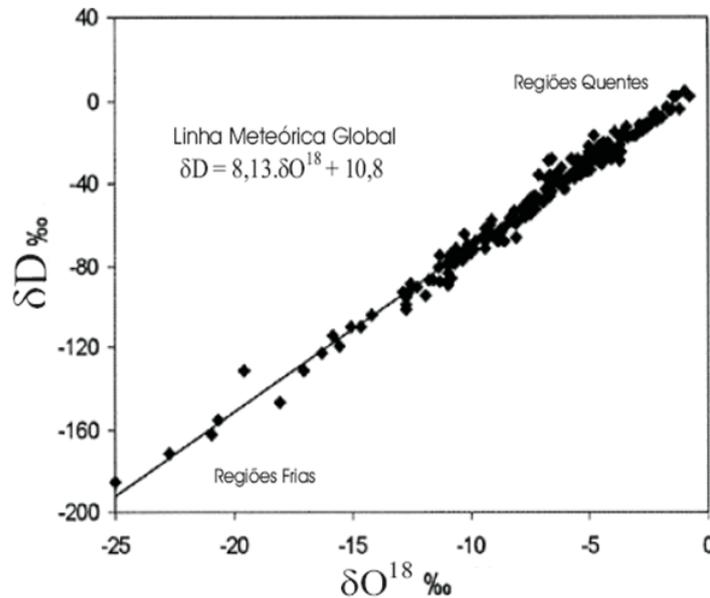


Figura 1.6: Linha Meteórica Global reportada por Rozanski et al. (1993). Modificada de Clark e Fritz (1997).

Os coeficientes angular e linear não são constantes na natureza. Ambos podem variar dependendo das condições de evaporação, transporte de vapor e precipitação, e como resultado, oferecem uma visão sobre processos climáticos (Mook, 2001). O coeficiente linear proposto por Dansgaard (1964) como excesso de deutério, d , é uma valiosa ferramenta para obter informação sobre umidades relativas, distância das fontes evaporativas que deram origem às chuvas, ou seja, a história dessa água. Desta forma, massas de ar sujeitas a vários episódios consecutivos de condensação e evaporação produzem precipitações com valores elevados de excesso de deutério (Armengaud et al., 1998),(Mook, 2001).

Linhas meteóricas locais em ambientes áridos exibem a mesma inclinação, mas deslocadas

para cima no eixo do δ^2H devido à evaporação excessiva; para ambientes úmidos a inclinação também é mantida, mas a linha é deslocada para valores maiores de $\delta^{18}O$ devido a mudança de fase tender à precipitação, Figura 1.7.

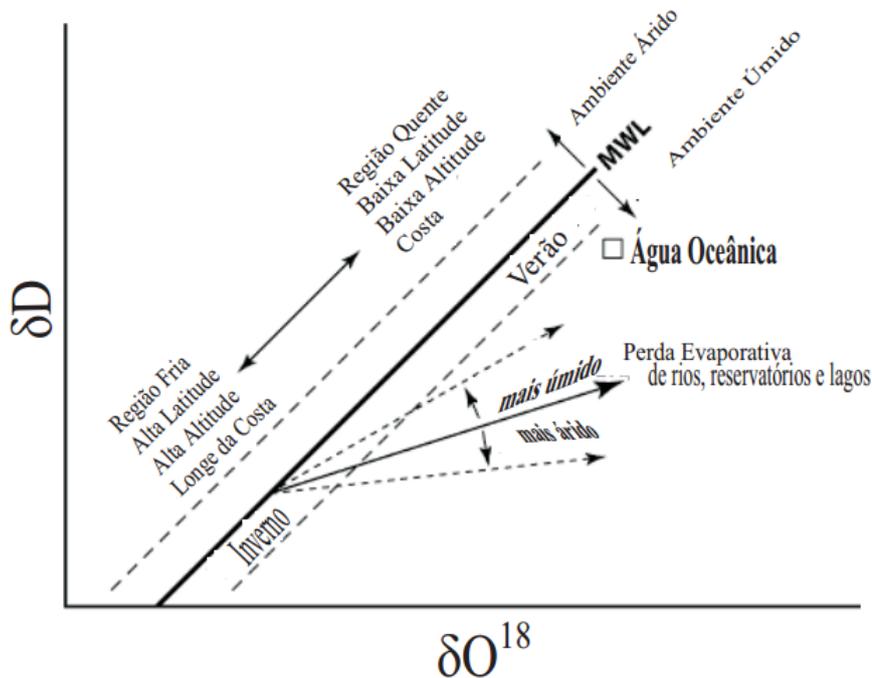


Figura 1.7: Diagrama esquemático de como os processos climáticos afetam a composição isotópica do oxigênio e hidrogênio na água. Modificado de www.sahra.arizona.edu

Outros efeitos como o de quantidade e continentalidade podem ser vistos na Figura 1.8. O valor isotópico na primeira precipitação é enriquecido em ^{18}O e 2H em comparação com as seguintes. As precipitações ficam cada vez mais leves com a continuidade da chuva, fenômeno conhecido como efeito de quantidade. Em paralelo, caminhando para o centro do continente as precipitações se apresentam empobrecidas em ^{18}O e 2H . Este fenômeno é conhecido como efeito continental e é descrito pelo modelo de Rayleigh de destilação.

Para uma massa de água evaporando em condições naturais, o fracionamento isotópico cinético é influenciado por fatores tais como: umidade, salinidade e temperatura; e isso exige modificações no modelo de destilação de Rayleigh (Mook, 2001) e (Santiago et al.,1973). O efeito da umidade sobre o enriquecimento isotópico na evaporação pode ser expresso a partir das relações dadas por Gonfiantini (1986),

$$10^3 \ln \alpha^{18}O_{l-v} = 14,2(1 - h)^0 / \infty \quad (1.26)$$

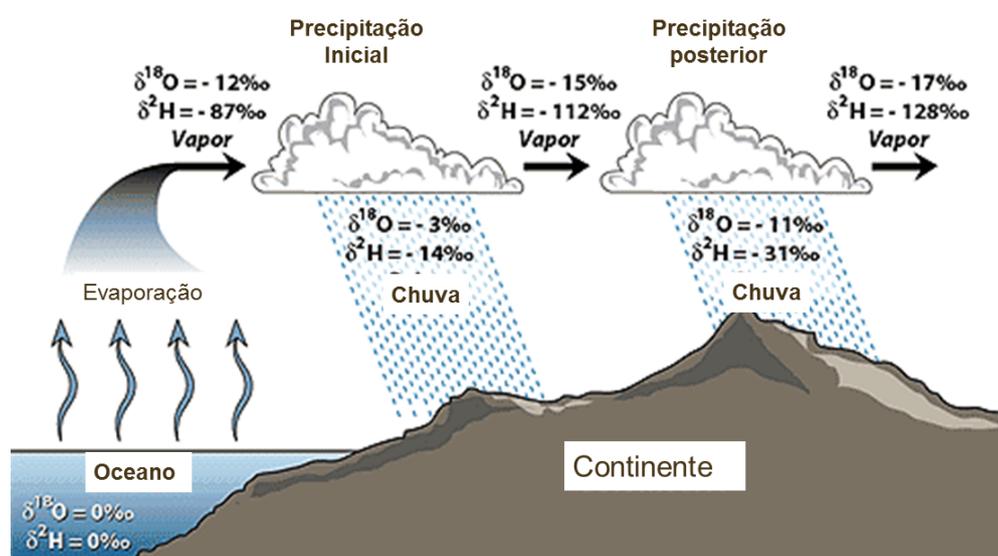


Figura 1.8: Evolução da composição isotópica do hidrogênio e do oxigênio de uma massa de vapor d'água formada sobre a superfície do oceano. Modificado de Hoefs (2009) e Coplen et al. (1983).

$$10^3 \ln \alpha^2 H_{l-v} = 12,5(1-h)^o / \text{‰} \quad (1.27)$$

Onde, h é a umidade relativa. Para baixas umidades, as taxas de evaporação são mais rápidas e o fracionamento cinético é maior. Para umidades relativas muito baixas ($< 25\%$), o coeficiente angular da reta de evaporação se fixa em 4; para umidade relativa entre 25% e 75% o coeficiente angular fica entre 4 e 5; e para umidade relativa acima de 95% a inclinação é a mesma da linha meteórica global (Clark e Fritz, 1997).

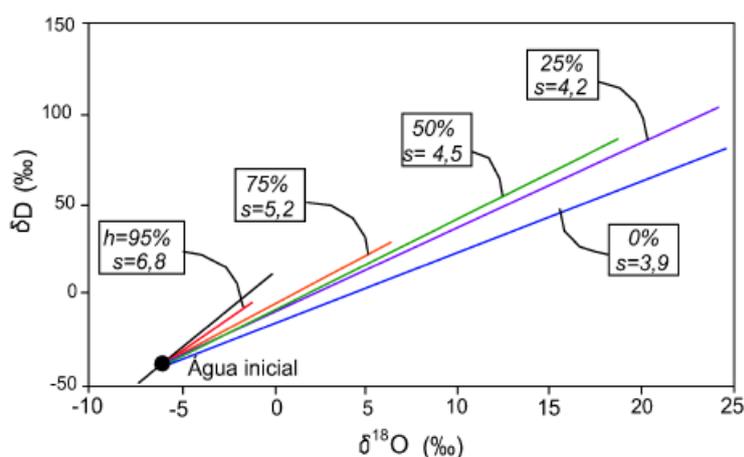


Figura 1.9: Enriquecimento isotópico na evaporação de um corpo d'água para diferentes umidades relativas. As inclinações das retas são designadas pela letra (s). Modificado de Clark e Fritz (1997).

2

Bases físicas dos métodos de medida de razão isotópica em água

2.1 Espectrometria de massa

2.1.1 Sistema de admissão

No espectrômetro de massa de razão isotópica o sistema de admissão é desenhado para lidar com gases puros, principalmente CO_2 , N_2 , H_2 e SO_2 , além de outros. Portanto, métodos específicos devem ser desenvolvidos para se obter tais gases a partir da amostra de interesse.

O sistema de admissão é composto por válvulas, canos, capilares, conectores e indicadores de pressão e todos os componentes e superfícies são cuidadosamente selecionados de modo a serem os mais inertes em relação aos gases de estudo.

Para serem analisados, os gases são levados, a partir de um reservatório, para a câmara de ionização via uma passagem, "leak". Se a pressão no reservatório for baixa e as dimensões do caminho ou capilar forem pequenas, de modo que o livre caminho médio das moléculas é substancialmente maior que o diâmetro do capilar, o fluxo do gás é dito molecular ou efusivo e a velocidade do fluxo varia inversamente com a raiz quadrada da massa da molécula envolvida $v \sim \sqrt{\text{energia}/M}$ (Duckworth, 1958).

Sob estas condições, o gás chegando na câmara de ionização não tem as mesmas características da amostra no reservatório. Na câmara de ionização a pressão é tal, que as condições para fluxo molecular não variam. A taxa de admissão e de saída da fonte de íons são ambas proporcionais a $1/\sqrt{M}$, e, por eventuais considerações e cancelamentos, a

composição do gás na fonte de íons é a mesma que a do reservatório (Duckworth, 1958). Entretanto, a constituição do gás dentro do reservatório muda com o tempo devido ao empobrecimento dos componentes mais leves. Mas se o reservatório for grande, esta mudança pode ser desprezada.

Se o livre caminho médio das moléculas do gás no reservatório for pequeno em comparação com as dimensões da passagem, o fluxo de fluido que passa através de uma secção reta do tubo por unidade de tempo é descrita pela lei de Hagen-Poiseuille, (Sutera e Skalak, 1993).

$$Q = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \eta \cdot \Delta l} \quad (2.1)$$

Onde, r é o raio da tubulação, ΔP é a diferença de pressão entre os dois extremos do tubo ao longo do capilar de comprimento Δl , e η é o coeficiente de viscosidade do fluido. Neste caso, a taxa de fluxo através da passagem, *leak*, é independente da massa da molécula, e o pico do íon observado no espectrômetro de massa deve ser corrigido pelo fator $1/\sqrt{M}$, para compensar o fluxo molecular a partir da fonte. O fluxo será, portanto, viscoso até o final do reservatório, molecular até o final da fonte de íons e mais complexo na região intermediária. Isso se deve à variação de pressão do reservatório aos coletores, como pode ser visto no esquema geral da Figura 1.

O fluxo molecular resulta numa concentração de moléculas mais pesadas no lado de alta pressão. Este tipo de fracionamento pode ser prevenido como foi proposto por Halsted e Nier (1950). Primeiro, um capilar no lado de alta pressão da passagem aumenta a velocidade de fluxo suficientemente para superar a difusão de volta e segundo, o uso de alta pressão no reservatório reduz a região efusiva para um comprimento irrelevante. Assim, nestas estas condições, a composição do gás entrando na câmara de ionização é a mesma que a do reservatório.

O sistema de escoamento viscoso é o sistema ideal para o uso em medidas relativas de abundância isotópica de alta precisão. Os modernos espectrômetros de massa de razão isotópica são providos de sistema de dupla entrada, do inglês, *dual inlet system* e por fluxo contínuo, *continuous flow*.

Sistema de dupla entrada

No sistema de dupla entrada ou dual inlet, os capilares são conectados à fonte de íons por uma válvula de troca, *changeover valve*. A válvula de troca, Figura 2.1, é um conjunto de válvulas pneumáticas que podem ser configuradas de modo a permitir a alternância em

poucos segundos entre dois gases. Enquanto um gás segue para a fonte de íons o outro é direcionado para uma bomba de vácuo de descarte sem que o fluxo através dos capilares seja interrompido.

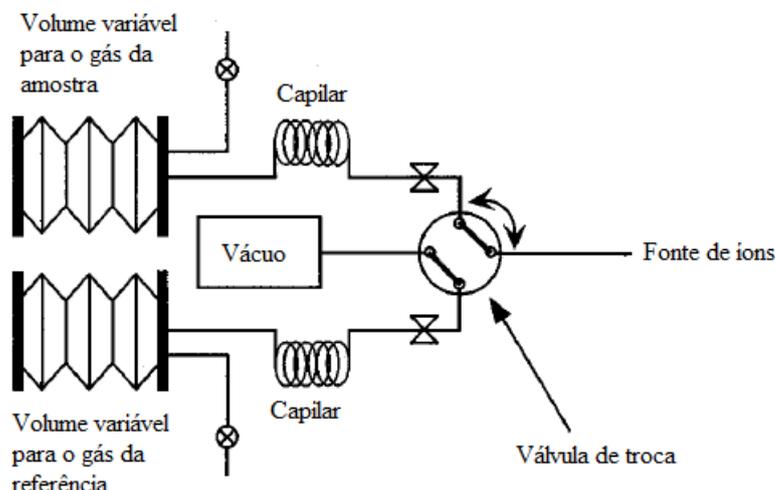


Figura 2.1: Sistema de dupla entrada para espectrometria de massa de razão isotópica. A válvula de troca gerencia a entrada do gás da amostra e da referência na fonte de íons. Modificado de Wieser e Brand (1999)

Os gases são enviados dos reservatórios para a válvula de troca por capilares com diâmetro interno em torno de $0,32\text{mm}$ e alguns metros de comprimento (Honig, 1945; Nier, 1947; Halsted e Nier, 1950). Os reservatórios, chamados de "bellows" ou "foles", ajustam o volume de modo que a corrente de íons dos dois gases seja balanceada precisamente. A menor quantidade que pode ser analisada usando o sistema de dupla entrada é limitada pela exigência de se manter a condição de fluxo viscoso. Como regra, o livre caminho médio das moléculas de gás não deve exceder a décima parte das dimensões do capilar. Assim, para as dimensões citadas acima, o limite de baixa pressão para fluxo viscoso e medidas precisas é cerca de 15 a 20mBar (Brand, 2004).

Fluxo contínuo

No sistema de fluxo contínuo ou mais conhecido como *Continuous Flow - CF*, não há um reservatório de volume variável para a amostra e o gás de referência, ou seja, o sistema não é *off-line*. O gás a ser analisado é enviado diretamente para a fonte de íons juntamente com o gás de arraste, hélio, com um fluxo permanente. A amostra e a referência são enviadas para o espectrômetro de massa via uma interface *open split*. Para o gás de referência, Figura 2.2, um fluxo constante de hélio de $4\text{ml}/\text{min}$ preenche o tubo e um fluxo constante de $0,25\text{ml}/\text{min}$

do gás de referência mais hélio é levado do tubo para o espectrômetro de massa resultando em um pulso de base retangular com comprimento de 20s.

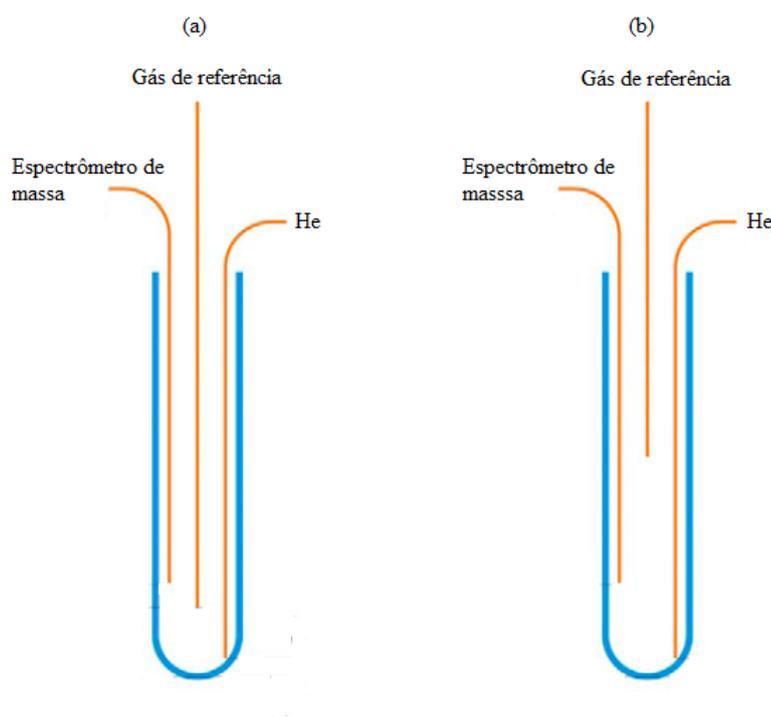


Figura 2.2: (a) Quando o capilar correspondente à referência se move para baixo o gás é misturado com um fluxo de hélio de $4\text{ml}/\text{min}$. (b) A mistura de (He + gás de referência) segue com um fluxo de $0,25\text{ml}/\text{min}$ para o espectrômetro de massa. Modificado de Finnigan GasBench II

A transferência da amostra para o espectrômetro também é feita via interface *open split*, Figura 2.3. Quando o capilar referente ao espectrômetro está para baixo não há diluição com hélio.

2.1.2 Fonte de íons

Há uma variedade de técnicas de ionização para espectrometria de massa. As fontes de íons têm formas distintas dependendo do elemento a ser ionizado e da natureza do estudo. Algumas técnicas de ionização são muito energéticas e causam grande fragmentação. Outras são mais suaves e produzem somente íons de espécies moleculares.

Dependendo da fase (gás, líquido ou sólido), as técnicas se dividem em ionização por impacto de elétron (EI), ionização química (CI), ionização por campo elétrico (FI), luz síncroton, eletrospray (ESI), ionização química por pressão atmosférica, fotoionização por pressão atmosférica, ionização por laser assistida por uma matriz (MALDI), emissão de íons

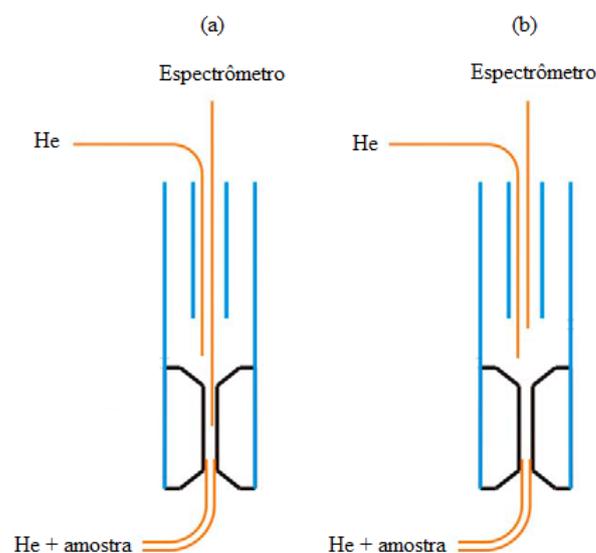


Figura 2.3: (a) Não há diluição com o fluxo permanente de He. (b) Há diluição com He. Modificado de Finnigan GasBench II

secundários (SIMS), dessorção de plasma (PDMS) e ionização térmica (TS)(Hoffmann e Stroobant, 2007)

As moléculas neutras da amostra, após passarem pelo sistema de admissão são enviadas para a câmara de ionização. Neste trabalho, as moléculas são ionizadas por impacto de elétrons (EI)¹:



A sensibilidade do espectrômetro de massa depende da eficiência do processo de ionização. Isto é, depende da seção de choque de ionização, do número de elétrons e do próprio número de moléculas que serão ionizadas. A técnica de ionização por impacto de elétrons funciona bem para muitas moléculas em fase gasosa, mas gera extensa fragmentação de modo que os íons não são sempre observados (Hoffmann e Stroobant, 2007). Em média, um íon é produzido a cada 1000 moléculas que entram na fonte sob condições usuais do espectrômetro com energia de $70eV$. Nos espectrômetros de massa de razão isotópica mais modernos, a corrente de admissão de elétrons é tipicamente em torno de $1mA$ ou 6×10^{15} elétrons por segundo se movendo através de uma seção em torno de $1mm^2$ (Brand, 2004).

A Figura 2.5 representa o esquema de uma fonte de íons por impacto de elétrons para espectrometria de massa de razão isotópica. Esta fonte consiste de um filamento de tungstê-

¹A fonte de ionização por impacto de elétron (EI), foi desenvolvida por Dempster (1918), sendo que Blakney (1929) e Nier (1940, 1947) foram responsáveis pela melhora e pela configuração atual. Trata-se do método mais comumente usado e mais desenvolvido em espectrometria de massa de razão isotópica.

nio, rênio ou irídio, coletor de elétrons, região de ionização e lentes de focalização do feixe de íons. Um campo magnético homogêneo de 100 a 500 Gauss é usado para manter os elétrons em uma trajetória espiral para aumentar a probabilidade de ionização. Os elétrons são acelerados à energias da ordem de $80eV$ (variando em função do gás a ser ionizado). No final da câmara de íons, os elétrons atingem o coletor de elétrons ou "armadilha". A corrente de elétrons na armadilha é medida constantemente pelo circuito regulador de emissão. As propriedades do regulador de emissão são importantes para medição da área do pico que são convertidos em medidas de abundância em porcentagem. A câmara de íons é mantida em alto vácuo e a uma temperatura de aproximadamente $200^{\circ}C$ para eliminar umidade. Os íons positivos são extraídos da câmara de íons perpendicularmente ao feixe de elétrons por um campo gerado por uma diferença de potencial entre a câmara de íons (cátodo) e a lente de extração (ânodo). Após a saída da câmara os íons são mais acelerados com tensão de aceleração de até $3kV$ e focalizados em um feixe até a entrada do analisador.

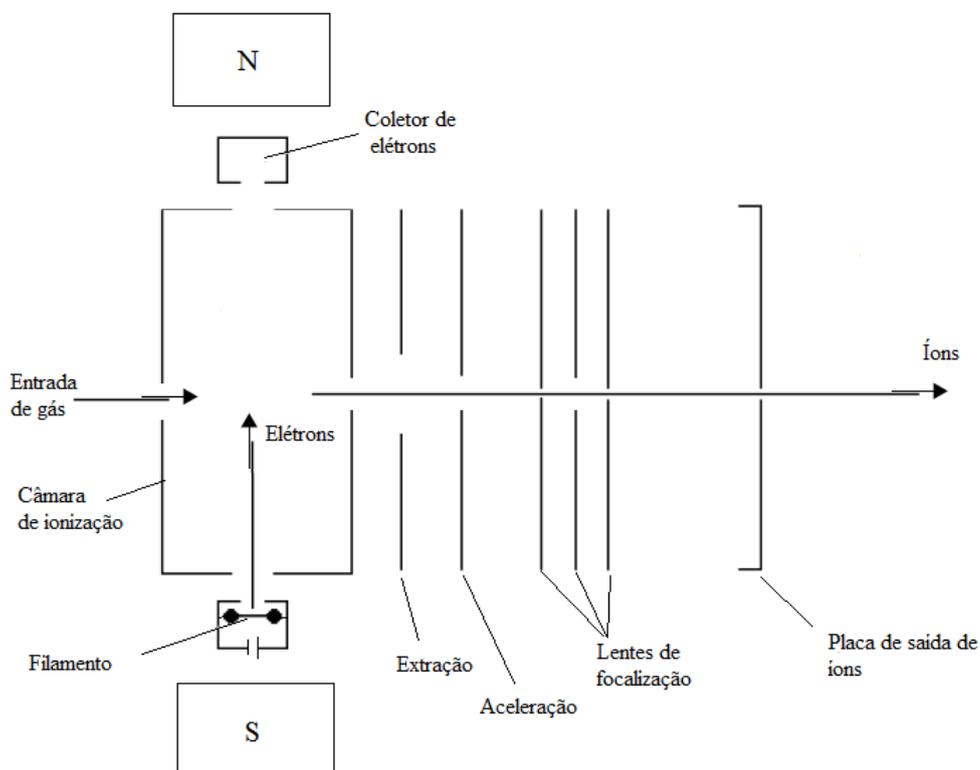


Figura 2.4: Esquema de uma fonte de íons por impacto de elétrons. As moléculas são ionizadas na câmara de ionização e posteriormente aceleradas, passando pelas placas de focalização e por fim entrando no analisador. Modificado de Brand (2004).

2.1.3 Analisador de massas

Um espectrômetro de massa é um instrumento que separa e simultaneamente focaliza íons ao longo de um plano focal a partir da razão m/q . Íons com diferentes razões m/q se movendo em um campo magnético adquirem diferentes trajetórias. Isto está relacionado com a tensão com que os íons são extraídos da câmara de ionização, acelerados e focalizados em um feixe de íons positivos em direção ao analisador de massa. A dispersão das massas é alcançada aplicando-se diferentes forças magnética e elétrica no feixe de íons. Um espectrômetro de massa de setor magnético é baseado na lei de Lorentz.

$$\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.3)$$

Um íon movendo-se em um campo magnético, Figura 2.5 (a), percebe a ação de uma força F proporcional a sua carga q , velocidade v e a intensidade do campo magnético B .

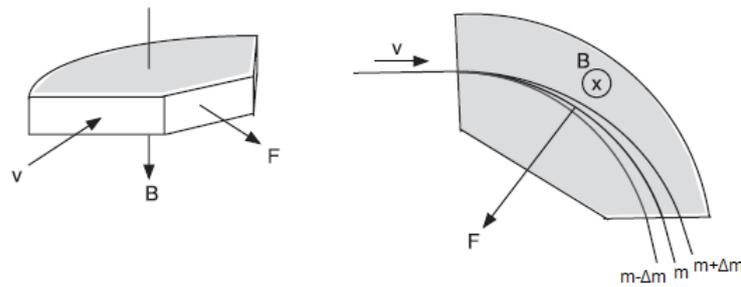


Figura 2.5: Esquema de um setor magnético. (a) Direção da força de Lorentz de acordo com a regra da mão direita. (b) Íons sob a ação da força de Lorentz movendo-se ao longo de uma trajetória circular proporcional a massa. Modificado de Ireland (2013).

Em instrumentos destinados às medidas isotópicas de elementos leves (H , C , N , O e S), os campos magnéticos são criados por eletroímãs que são configurados de modo a manter B fixo. Com isso, é possível focalizar um feixe de íons com determinada razão m/q em um coletor variando a tensão de aceleração dos íons e o campo magnético. Em um campo homogêneo o íon seguirá uma trajetória circular de raio r onde:

$$\frac{mv^2}{r} = qvB \Rightarrow r = \frac{mv}{qB} \quad (2.4)$$

Portanto, diferentes massas seguirão diferentes trajetórias, Figura 2.5 (b). A velocidade, v , pode ser calculada de acordo com a equação: $v = \sqrt{2qU/m}$, onde q é a carga elementar, U é o potencial de aceleração e m é a massa da partícula.

A varredura das massas é feita, neste caso, pela variação da tensão de aceleração dos íons. Os íons normalmente possuem uma energia cinética entre 2,5 e 10keV (Brand, 2004).

A deflexão ou separação do feixe de íons nos espectrômetros de massa ocorre no analisador. Dependendo do tipo de deflexão, os espectrômetros podem ser do tipo de única direção de focalização ou de dupla direção de focalização.

Nos primeiros espectrômetros de massa de razão isotópica de setor magnético, os íons entravam na região do campo magnético perpendicularmente à borda do magneto como mostra a Figura 2.6. O ângulo do ímã era de 60°, baseado no espectrômetro proposto por (Nier, 1940) ou de 90° cujas propriedades são semelhantes as da óptica geométrica (Herzog, 1934).

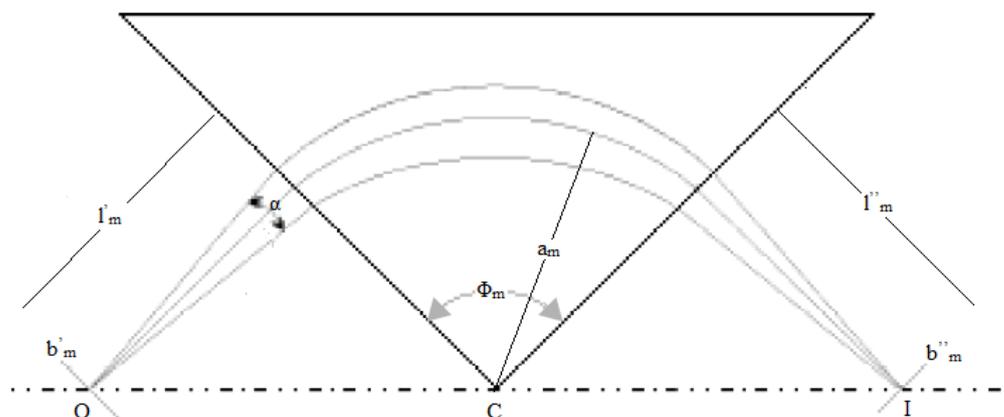


Figura 2.6: Propriedades de focalização de um campo magnético homogêneo. O , I e C são as posições da fonte de íons, plano focal e centro da curvatura, respectivamente. l'_m e l''_m são as distâncias da fonte de íons e do plano focal até a borda do campo magnético, respectivamente. a_m é o raio de curvatura do campo magnético, ϕ_m é o ângulo de deflexão e α é a metade do ângulo de espalhamento do feixe de íons. b'_m e b''_m descrevem a largura ou o deslocamento da fonte ou do plano focal, respectivamente, em uma direção perpendicular ao feixe central. Modificado de Duckworth (1958) e Brand (2004).

Um analisador do tipo setor magnético pode ser tratado como um prisma da óptica geométrica. Os íons de diferentes massas são dispersados através do campo magnético. Os íons leves possuem trajetórias com raios menores, enquanto os íons pesados seguem trajetórias com raios maiores. De acordo com a Figura 2.6, supondo que os íons de massa m e velocidade v_0 emergem de um ponto O , com uma abertura angular no plano do papel α ($\alpha \ll 1$). Um íon com direção mediana, depois de atravessar a distância l'_m , entra no campo magnético perpendicularmente à parede do magneto, onde é forçado a seguir uma trajetória circular de raio a_m . Depois da deflexão através do ângulo ϕ_m , o íon emerge perpendicularmente à parede do magneto e produz a imagem no ponto I (plano focal), onde

os feixes convergem.

Comparando este arranjo com uma combinação de prisma e lentes cilíndricas, Herzog (1934) demonstrou que sua distância focal é dada por:

$$f_m = \frac{a_m}{\text{sen}\Phi_m} \quad (2.5)$$

Os comprimentos l'_m e l''_m são relacionados através da condição de focalização estabelecida por Barber, Equação 2.6 (Duckworth, 1958). Quando $l'_m = l''_m$ a imagem no plano do detector será do mesmo tamanho que o feixe original na saída da fenda da fonte de íons, ou seja, $b''_m = b'_m$.

$$(l'_m - g_m)(l''_m - g_m) = f_m^2 \quad (2.6)$$

Onde, $g_m = f_m \cos\Phi_m$.

Nesta configuração a focalização do feixe é aplicada somente na direção do eixo x , Figura 2.7. Como consequência, segundo Brand (2004), a transmissão é menor que a unidade, a acumulação de carga estática sobre a superfície do tubo pode prejudicar a base do pico do feixe de íons, íons parcialmente refletidos podem introduzir erros nos detectores e elétrons secundários espalhados podem alcançar os detectores criando falsas correntes, e flutuações na direção y na entrada dos detectores podem levar a redução da precisão.

As limitações encontradas na focalização em uma direção foram superadas com a introdução dos espectrômetros com dupla focalização (Duckworth, 1958), Figura 2.8. A alteração do ângulo de entrada, ϵ' , e de saída ϵ'' , do magneto melhora capacidade de focalização de um espectrômetro de massa. Os íons sofrem uma aceleração vertical devido as bordas do campo magnético. As bordas do campo atuam como elemento focalizador da direção y . Em alguns casos, a parede do magneto é curvada para melhorar a focalização de segunda ordem (Burgoyne e Hieftje, 1997).

2.1.4 Detector de íons

O feixe de íons, que é produzido na fonte, segue para o analisador de massa onde é separado em feixes de íons com determinados números de massa A_i . Após isso, são direcionados para o coletor de íons, específico para cada massa como pode ser visto na Figura 2.9, onde as massas 44, 45 e 46 referem-se a molécula CO_2 e as massas 2 e 3 à molécula H_2 .

Entre os tipos de coletores de íons para determinações precisas de razões isotópicas de elementos leves, os mais utilizados são os do tipo copo de Faraday, "Faraday cup". Copos

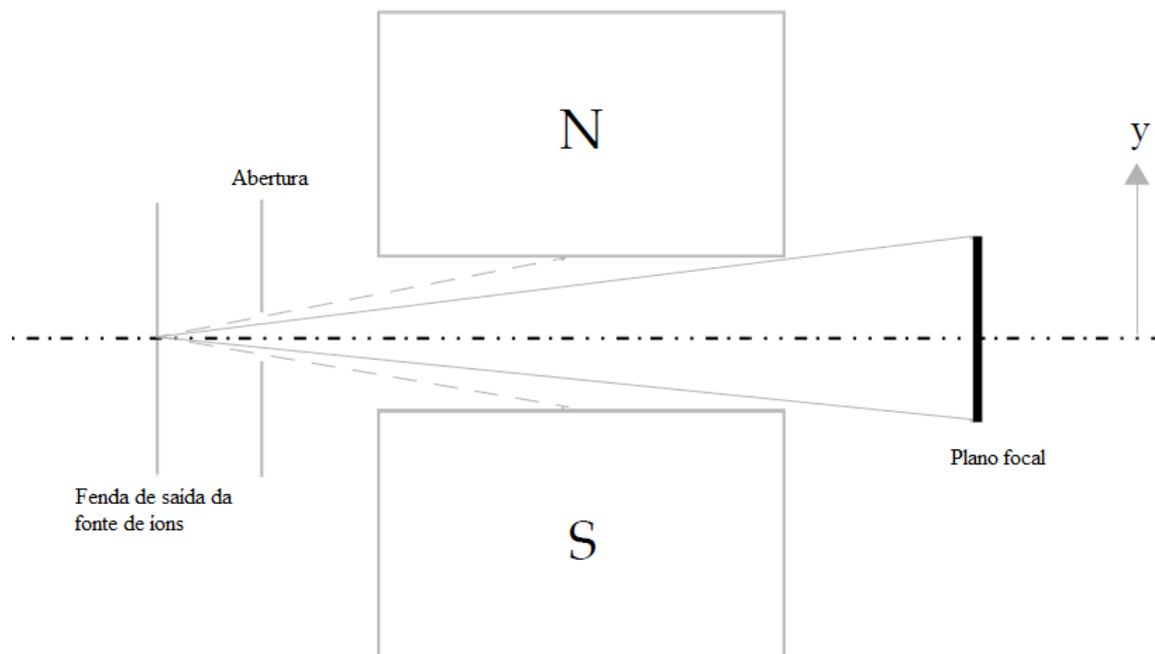


Figura 2.7: Ausência de focalização na direção y . Modificado de Brand (2004)

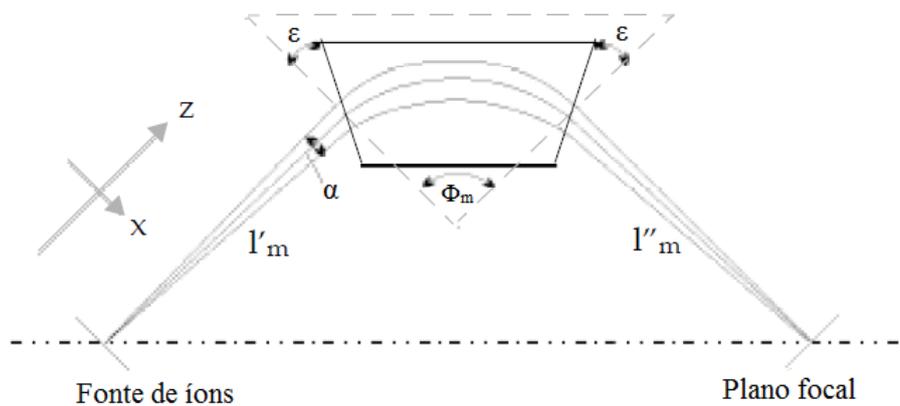


Figura 2.8: Os íons entram e saem do ímã com um deslocamento ϵ em relação as paredes do magneto. As bordas do campo magnético atuam como elemento focalizador da direção y . Modificado de Brand (2004)

de Faraday são geralmente simples de construir e são rápidos e precisos. Estes coletores são conectados diretamente aos dispositivos de medição de corrente e para sistemas mais modernos é possível realizar medidas de corrente tão baixas quanto $10^{-15}A$. O fluxo de íons que chega continuamente ao detector, é neutralizado por elétrons provenientes do sistema de aterramento, que sobem através de um resistor R de valor conhecido que varia de 10^7 a $10^{12}\Omega$. Cada canal do detector possui um resistor apropriado; assim, se fluir uma corrente de elétrons sobre o resistor R , de forma proporcional ao fluxo íons pode-se medir a tensão em

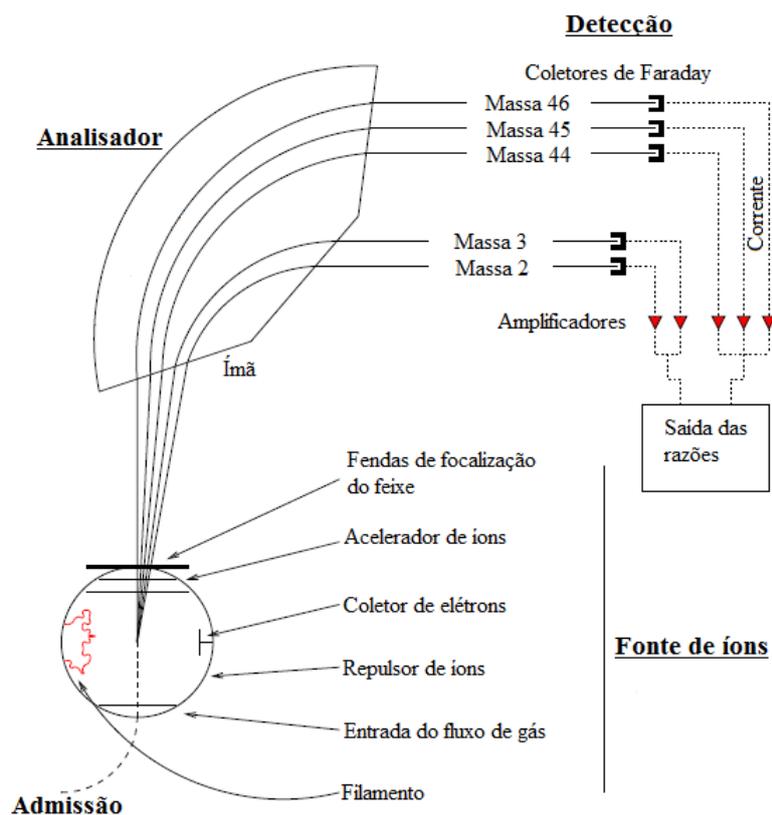


Figura 2.9: Esquema geral de um espectrômetro de massa de razão isotópica

volts. A tensão medida é diretamente proporcional à concentração destes isótopos contidos na amostra. A geometria dos coletores é projetada de modo a evitar os processos secundários criados pelas partículas que colidem com o copo, como a emissão de elétrons secundários e íons secundários decorrentes de reflexões e efeitos de espalhamento.

Para determinações precisas de razões isotópicas, os espectrômetros de massa de razão isotópica fazem uso de múltiplos detectores para medidas simultâneas das correstes de íons de interesse. A vantagem de medir simultaneamente é que flutuações da corrente de íons devido a variação da temperatura, instabilidade do feixe de elétrons etc. cancelam-se completamente (Brand, 2004).

Os copos de Faraday são posicionados ao longo do plano focal do analisador de massa. Cada conjunto de isótopos tem seu próprio copo de Faraday. A utilização de um coletor universal triplo permite analisar simultaneamente as razões m/q dos isótopos de N_2 ou CO (28, 29 e 30), O_2 (32, 33 e 34), CO_2 (44, 45 e 46), SO_2 (64 e 66), ou N_2O (44, 45 e 46) sem qualquer ajuste dos coletores ou dos amplificadores, Figura 2.10.

A espectrometria de massa é uma das técnicas analíticas mais sensível disponível. O espectro de massa contém informações sobre a composição elementar (existência e o número

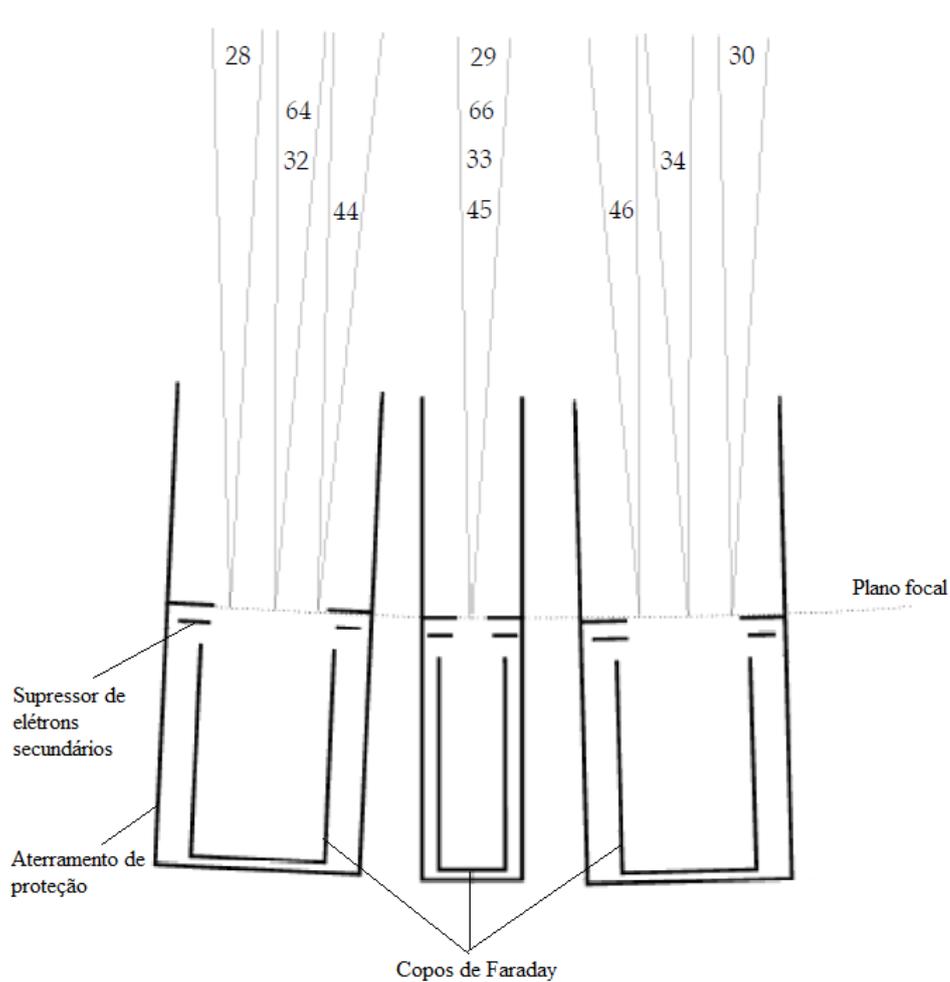


Figura 2.10: Esquema geral de um coletor universal triplo de copos de Faraday posicionados ao longo do plano focal do espectrômetro de massa. Modificado de Brand (2004)

de elementos), abundâncias isotópicas (massa exata) e estrutura (padrão de fragmentação). Assim, um dos principais parâmetros é a separação da massa e a capacidade de uma determinada configuração resolver interferências. A resolução de massa definida como $m/\Delta m$, onde m é a massa sobre a qual a definição é estabelecida e Δm é a separação das massas em consideração. A resolução de massa é usada para representar a capacidade de separação de dois feixes de íons no detector que diferem por alguma massa específica. Dois tipos diferentes de definição são comumente usados. Um tipo é a definição de vale, que indica uma resolução especificada, o vale entre dois picos é inferior a uma fração especificada, por exemplo 1% do pico de interesse. No entanto, o problema com este tipo de definição é que a resolução de massa depende da abundância e não é comutativa para diferentes alturas de pico. Se o pico de interferência tem uma abundância mais alta, é necessária maior resolução de massa para manter o vale de 1%. Reciprocamente, se o vale é referenciado para outra altura de pico, então o vale de 1% não será mantido e a configuração do instrumento deve então ser

alterada para alcançar o vale especificado. No outro tipo, a resolução de massa é definida como a largura do pico, Δm , a 1%, 10% ou 50% da altura do pico. Esta definição tem a vantagem de que a resolução de massa determinada para uma largura do pico a um certo nível pode ser recalculado para um outro nível e pode ser aplicado para qualquer tipo de pico (trapezoidal, triangular ou gaussiano) (Ireland, 2013). As amostras são gases simples como H_2 , CO_2 , N_2 e SO_2 , e exigem baixo poder de resolução $m/\Delta m < 100$.

2.2 Espectrometria a laser

2.2.1 Espectro infravermelho da água

As moléculas isotópicas ou isotopólogos, diferem apenas quanto a massa do núcleo de seus átomos. A absorção (ou emissão) de radiação por um sistema físico é devido à variação periódica de seu momento de dipolo elétrico \vec{p} , sendo a frequência absorvida (ou emitida) idêntica à da oscilação própria do dipolo. Assim, se o momento de dipolo de uma molécula oscilar com a mesma frequência da radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação. Para moléculas isotópicas as frequências vibracionais são diferentes. Em um sistema clássico, para vibrações harmônicas, a frequência é dada por $f = (1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$, onde k é a constante de força, determinada pela estrutura eletrônica e é a mesma para os diferentes isotopólogos, μ é a massa reduzida. Assim, a razão entre as frequências de diferentes moléculas é dada pela Equação 2.7.

$$\frac{f^i}{f} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}} = \rho \quad (2.7)$$

O índice, i , se refere à molécula isotopicamente mais pesada. Portanto, a frequência de oscilação das moléculas mais pesadas são menores e a constante $\rho < 1$. Ainda assumindo oscilações harmônicas, encontra-se os níveis vibracionais de duas moléculas isotópicas, como $G = \omega(\nu + \frac{1}{2})$ e $G^i = \omega^i(\nu + \frac{1}{2}) = \rho\omega(\nu + \frac{1}{2})$. Levando em consideração a anarmonicidade, o cálculo torna-se um pouco mais complicado. Os níveis de energia são encontrados pela aproximação dada pelas Equações 2.8 e 2.9 (Herzberg, 1950).

$$G(\nu) = w(\nu + \frac{1}{2}) - wx(\nu + \frac{1}{2}) + wy(\nu + \frac{1}{2}) + \dots \quad (2.8)$$

$$G^i(\nu) = \rho w(\nu + \frac{1}{2}) - \rho^2 wx(\nu + \frac{1}{2})^2 + \rho^3 wy(\nu + \frac{1}{2})^3 + \dots \quad (2.9)$$

Uma vez que a massa reduzida, μ , difere de um isotopólogo para outro, a constante rotacional $B = h/8\pi^2c\mu r^2$ também será diferente, $B^i = h/8\pi^2c\mu^i r^2$. E os níveis rotacionais para duas

moléculas isotópicas será $F(J) = BJ(J + 1)$ e $F^i(J) = B^iJ(J + 1) = \rho^2BJ(J + 1)$. No geral, as moléculas rotacionam e vibram ao mesmo tempo, os núcleos não mantêm uma distância fixa entre si, e conseqüentemente, o momento de inércia muda de valor devido à variação da distância internuclear. A transição vibracional determina a região do espectro e as transições rotacionais determinam a separação das linhas. A vibração em torno de uma posição de equilíbrio é quantizada levando à espectros de vibração-rotação que é a soma dos termos vibracional, $G(\nu)$, e rotacional, $F_\nu(J)$, onde o subíndice ν associa transições entre níveis de energia rotacionais a um mesmo nível vibracional.

Pela análise dos espectros e estados vibracionais pode-se determinar a abundância relativa dos isótopos, pois a frequência de vibração depende das massas dos átomos na molécula através da massa reduzida μ . Então, se numa amostra há duas espécies isotópicas, as frequências vibracionais e os níveis de energia resultantes serão ligeiramente diferentes para os dois tipos de moléculas. Suas linhas espectrais, conseqüentemente, estarão deslocadas umas em relação às outras. Através da medida das intensidades espectrais, ou seja, do efeito isotópico, é possível obter a abundância relativa entre dois isótopos semelhante aos valores obtidos em espectrômetros de massa. Uma ampla faixa do espectro de absorção da água no infravermelho é descrita na Figura 2.11. O espectro de absorção de água na fase gasosa no infravermelho próximo e médio mostra um grande número de transições ro-vibracionais características, que são muito sensíveis à substituição isotópica. Em pressão de vapor suficientemente baixa e sob alta resolução, as transições ro-vibracionais individuais são facilmente resolvidas, e podem ser atribuídas exclusivamente a um particular isotópologo da água.

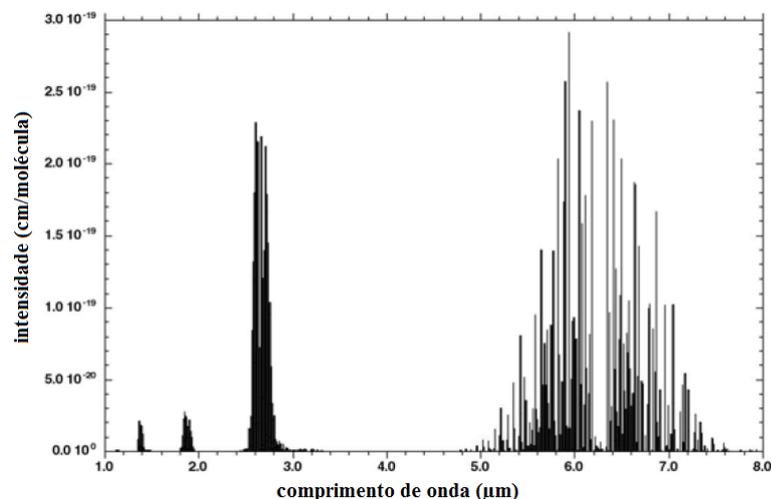


Figura 2.11: Espectro simulado da água no infravermelho próximo a partir da base de dados HITRAN 1996. Modificado de Kerstel e Meijer (2005)

Uma seleção cuidadosa das faixas espectrais características dos isotópologos de interesse é importante para assegurar que não haja interferência de outras espécies com similar absorção

de modo a promover uma comparável razão sinal ruído para todas as linhas espectrais de interesse dentro de uma faixa estreita do comprimento de onda, limitada pela sintonização da faixa do laser (Kerstel e Gianfrani, 2008). As linhas espectrais mais importantes nas medidas realizadas aqui estão apresentadas na Tabela 2.1, tomadas a partir da base de dados de espectroscopia molecular HITRAN 2004 (Rothman et al., 2005). As primeiras quatro linhas são utilizadas para as determinações das razões isotópicas enquanto que a última linha é usada em combinação com a primeira como um termômetro interno. O controle da temperatura é importante devido à intensidade da linha depender do número de moléculas no nível mais baixo de transição, já que uma mudança de temperatura redistribui a população dos níveis rotacional do estado vibracional fundamental. O coeficiente de temperatura da razão isotópica é, com uma boa aproximação, igual a diferença entre os coeficientes de temperatura das linhas dos raro e abundante isotopólogos (Kerstel, 2006).

Tabela 2.1: Linhas de absorção da água no infravermelho próximo tomadas a partir da base de dados HITRAN 2004

Isotopólogos	Posição (cm^{-1})	Banda vibracional	Transição rotacional	Energia do estado fundamental (cm^{-1})	Coefficiente de temperatura a 296K (K^{-1})
$H^{18}OH$	7183,58594	$\nu_1 + \nu_3$	$J = 5_{51} \leftarrow 5_{50}$	733,7	+6,9
$H^{16}OH$	7183,68604	$2\nu_3$	$J = 5_{51} \leftarrow 5_{50}$	661,5	+7,7
$H^{17}OH$	7183,73535	$\nu_1 + \nu_3$	$J = 1_{10} \leftarrow 2_{11}$	95,0	-3,4
$H^{16}OD$	7183,97266	$2\nu_3$	$J = 3_{03} \leftarrow 4_{14}$	156,4	-2,5
$H^{16}OH$	7184,10107	$2\nu_3$	$J = 9_{63} \leftarrow 9_{72}$	1810,6	+26,8

2.2.2 Espectroscopia de cavidade ressonante - CRDS

A técnica CRDS, do inglês Cavity Ring-Down Spectroscopy, tem como motivação inicial o trabalho de Anderson et al. (1984), que construíram uma cavidade óptica capaz de realizar medidas da refletividade de espelhos revestidos com material de alta refletividade e medidas da transmissão de espelhos revestidos com material antirreflexo. Eles mediram diretamente o tempo de decaimento da intensidade da luz injetada na cavidade compostas destes elementos.

A proposta do CRDS como ferramenta espectroscópica foi primeiramente demonstrada por O'Keefe e Deacon (1988). A CRDS é uma técnica espectroscópica de absorção direta de alta sensibilidade baseada na determinação de uma constante de tempo do decaimento exponencial da intensidade da luz que sai da cavidade óptica. Uma pequena quantidade (da ordem de *ppm*), da energia do pulso de luz entra na cavidade por transmissão, sendo a maior parte refletida (Berden e Engeln, 2009). Nas técnicas espectroscópicas convencionais de absorção de longo caminho óptico, a determinação de um coeficiente de absorção está

relacionado com a medição da razão de intensidades, enquanto que no CRDS o coeficiente de absorção está relacionado com a medida da taxa de absorção da luz que circula na cavidade.

O decaimento do pulso de luz injetado na cavidade é monitorado por um detector que mede a intensidade transmitida através de um dos espelhos. Este decaimento é expresso como uma simples exponencial devido à absorção molecular e perdas nos espelhos. Se a radiação de um determinado comprimento de onda λ e intensidade I_0 entra na cavidade de comprimento l onde se encontra um meio absorvedor, e sai com intensidade I , a absorbância é dada por $\log_{10}(I_0/I) = \alpha(\nu)l/\ln 10$. A atenuação da luz viajando através da amostra é medida, e a intensidade transmitida através da cavidade segue a lei de Beer-Lambert, Equação 2.10.

$$I = I_0 e^{-\alpha(\nu)l} \quad (2.10)$$

sendo I_0 a intensidade inicial dentro da cavidade logo depois do primeiro espelho, l o comprimento da cavidade em que está inserida a amostra, $\alpha(\nu)$ o coeficiente de absorção dependente da frequência e I a intensidade transmitida. A intensidade medida pelo fotodetector decai exponencialmente como função do tempo, Figura 2.12. O fato da intensidade transmitida decrescer exponencialmente com o tempo é a base da espectroscopia CRDS.

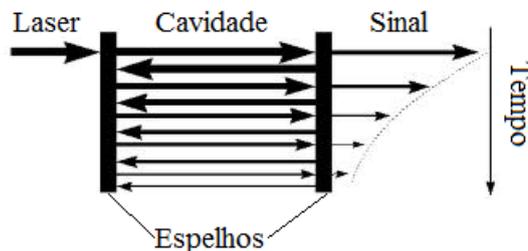


Figura 2.12: Diagrama mostrando como um espectro CRDS é obtido

O tempo de decaimento ou tempo de *ring-down*, para uma cavidade vazia, é dado por $\tau_0 = l/c(1 - R)$, onde c é a velocidade da luz e R é a refletância dos espelhos. Portanto, a distância efetiva que a luz percorre dentro da cavidade é $L_{ef} = c\tau_0 = l/(1 - R)$ (Anderson et al., 1984; Berden e Engeln, 2009). O comprimento efetivo pode chegar na ordem de $10^4 m$.

Basicamente, um equipamento com base na CRDS é formado por dois espelhos de alta refletividade, eventualmente acima de 99,99%. Portanto, uma pequena fração da luz será transmitida através de um dos espelhos para o detector a cada ciclo completo *ring-down*. A intensidade do pulso no detector depois de n ciclos completos é dada pela Equação 2.11.

$$I_n = I_0 R^{2n} \exp(-2n\alpha l) \quad (2.11)$$

onde,

$$I_0 = I_{laser}(1 - R)^2 \exp(-\alpha l) \quad (2.12)$$

é a intensidade medida pelo sensor do primeiro feixe que atravessa sem reflexão a cavidade.

O tempo de cada ciclo completo (ida e volta), para o pulso de luz dentro da cavidade é $t = 2l/c$, e o tempo correspondente a n idas e voltas na cavidade é $t_n = 2nl/c$. Escrevendo o termo R^{2n} como $e^{2n \ln R}$, a intensidade após n ciclos é dada pela equação 2.13.

$$I_n = I_0 \exp \left[\frac{ct_n}{l} (\ln R - \alpha l) \right] \quad (2.13)$$

Como os espelhos utilizados na técnica CRDS apresentam refletividade próxima de 1, pode-se escrever $\ln R \cong -(1 - R)$ e assim,

$$I_n = I_0 \exp \left[\frac{-ct_n}{l} (1 - R + \alpha l) \right] \quad (2.14)$$

O termo de decaimento que corresponde ao valor $1/e$ da intensidade inicial é justamente a constante de tempo *ring-down*, τ , e é função das perdas dentro da cavidade.

O tempo de *ring-down*, portanto, depende das características da cavidade bem como da refletividade dos espelhos, do comprimento da cavidade e do meio absorvedor como pode ser visto pela Equação 2.15.

$$\tau = \frac{l}{c(1 - R + \alpha l)} \quad (2.15)$$

A rigor, deve-se levar em conta a extinção devido ao espalhamento da luz e sua absorção pelas diversas espécies presentes na cavidade. Todas estas contribuições são representadas pelo coeficiente de atenuação, dependendo da frequência, $\alpha(\nu)$. Portanto, uma relação mais geral para o tempo de *ring-down* é dado pela Equação 2.16.

$$\tau = \frac{l}{c \left[1 - R(\nu) + \sum_{i=1}^l \sigma_i(\nu) \int_0^l N_i(x) dx \right]} \quad (2.16)$$

Onde, a soma é feita sobre todas as espécies i com absorção dependentes da frequência expressada com a secção de choque e a densidade de cada espécie. No caso da absorção ser causada por uma única espécie implica que $\alpha(\nu) = N\sigma(\nu)$, onde N é a densidade do absorvedor (número de molécula por unidade de volume) e $\sigma(\nu)$ a secção de choque de

absorção. Observa-se que as contribuições na extinção do pulso devido ao espalhamento da luz podem ser desprezíveis pelo fato da pressão do gás dentro da cavidade ser baixa. O decaimento exponencial de *ring-down* é obedecido quando a largura da linha característica de absorção é muito mais ampla do que a largura do espectro da luz circulando na cavidade. Se a largura de linha do pulso é mais ampla que a largura de uma linha de absorção, somente aquelas frequências que coincidem com as ressonâncias serão absorvidas pela amostra e atenuadas pelos espelhos, enquanto que frequências fora de ressonância são exclusivamente atenuadas pelos espelhos. Isso, em geral, causa decaimentos não exponenciais (Zalicki e Zare, 1995).

Em CRDS, o tempo de *ring-down* é medido como uma função da frequência do laser e deve ser obtido ajustando-se uma simples exponencial decrescente pelo método dos mínimos quadrados. Um espectro de absorção é obtido plotando-se as perdas na cavidade, $1/c\tau$, como função da frequência, obtendo-se dois termos: um referente a linha de base obtido com a cavidade vazia (decaimento sobre os espelhos) e outro referente à absorção da amostra. A amostra na fase gasosa preenche toda a cavidade de modo que o coeficiente de absorção, $\alpha(\nu)$ pode ser obtido subtraindo-se as perdas em uma cavidade com amostra pelas perdas em uma cavidade sem amostra como mostra a Equação 2.17. O tempo de *ring-down*, τ não depende da amplitude do pulso de luz e portanto, não é afetado por flutuações na intensidade do feixe de laser. A Equação 2.17 mostra que a medida da absorção pode ser considerada absoluta, e devido às outras atenuações se anularem entre si, a técnica pode ser considerada auto-calibrante. Entretanto, em trabalho realizado por (Huang e Lehmann, 2010) verificou-se que o tempo, τ , sofre flutuações devido a variações de pressão, temperatura, vibrações mecânicas entre outros fatores. O coeficiente de absorção é dado por:

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_0(\nu)} \right) \quad (2.17)$$

Tal relação mostra que a absorção não depende do comprimento da cavidade e de nenhum outro parâmetro instrumental. A medida absoluta da absorção molecular é determinada pela medida de duas taxas de decaimento ou dois tempos de *ring-down*, τ , para a cavidade preenchida e τ_0 para a cavidade vazia como mostra a Figura 2.13. Em resumo, a medida com CRDS consiste de três passos: injeção de luz na cavidade óptica, rápida interrupção do feixe de luz e a observação do tempo de decaimento. Quando o sinal do fotodetector atinge um limiar com um tempo da ordem de $\Delta t < 2L/c \simeq 1ns$, para evitar fenômeno de interferência, o laser de onda contínua (continuous wave - CW), é abruptamente desligado. Com a cavidade vazia, os espelhos são responsáveis pelo decaimento exponencial da intensidade. Na presença de um meio absorvedor, o decaimento exponencial resultará na combinação das per-

das pelos espelhos e pela absorção do gás dentro da cavidade. Isto implica em curto tempo de *ring-down*. O arranjo do CRDS permite medidas de absorção envolvendo comprimentos de caminho óptico superiores a milhares de vezes o comprimento da cavidade, com o pulso podendo ser armazenado durante microssegundos. Após o desligamento do laser, nenhuma luz é injetada na cavidade durante a medição do tempo de decaimento; como consequência, a técnica é praticamente imune ao ruído do laser, pois durante o decaimento a intensidade do mesmo pulso é monitorado.

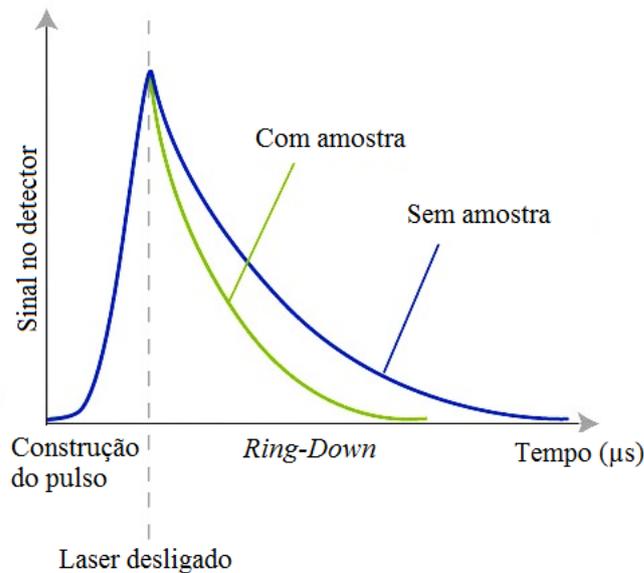


Figura 2.13: Intensidade de luz em função do tempo em um sistema CRDS com e sem amostra.

A mínima absorção que pode ser medida por CRDS é dada pela Equação 2.18.

$$\alpha_{min}(\nu) = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau_0 - \Delta t_{min}} - \frac{1}{\tau_0} \right) \approx \frac{\Delta t_{min}}{c\tau_0^2} \quad (2.18)$$

Onde, Δt_{min} é a mínima diferença mensurável entre τ e τ_0 . A sensibilidade no CRDS é melhorada aumentando o tempo de *ring-down* através do aumento da refletividade dos espelhos levando τ_0 ao máximo. A sensibilidade dos sistemas CRDS, sua faixa dinâmica e ruído é tratada com mais detalhes por Romanini e Lehmann (1993).

Com a medida baseada no tempo de decaimento da intensidade do feixe de luz, é possível determinar o coeficiente de absorção e consequentemente os valores isotópicos de hidrogênio e oxigênio, simultaneamente (Kerstel et al., 1999). No CRDS, o valor δ pode ser calculado a partir da medida do coeficiente de absorção α_n , onde n refere-se ao isótopo mais leve ou mais abundante, $y \equiv H^{16}OH$, ou mais pesado ou menos abundante $x \equiv H^{18}OH$, $H^{17}OH$ ou $H^{16}OD$. Assim,

$$\delta(x) = \frac{R_s}{R_r} - 1 = \frac{(\alpha_x/\alpha_y)_s}{(\alpha_x/\alpha_y)_r} - 1 = \frac{(\alpha_x^s/\alpha_x^r)}{(\alpha_y^s/\alpha_y^r)} - 1 \quad (2.19)$$

2.2.3 Propriedades da cavidade óptica

Quando a cavidade óptica envolve feixes de luz emitidos pelo laser, de duração $\gg L/2c$, as propriedades da cavidade óptica podem ser obtidas com base na teoria do interferômetro de múltiplos feixes de Fabry - Perot (Fowles, 1989; Hecht, 2002). A teoria da interferência óptica é baseada essencialmente no princípio de superposição linear dos campos eletromagnéticos. Uma cavidade óptica típica é composta de dois espelhos, de alta refletividade com raios de curvatura, \dot{R} , que variam de 25cm a 100cm. Para dois espelhos idênticos a cavidade é opticamente estável se $\dot{R} < l < 2\dot{R}$. Para alcançar a estabilidade é necessário que seja respeitada a Equação 2.20, onde \dot{R}_1 e \dot{R}_2 são os raios dos dois espelhos.

$$0 \leq \left(1 - \frac{l}{\dot{R}_1}\right) \left(1 - \frac{l}{\dot{R}_2}\right) \leq 1 \quad (2.20)$$

Isto resulta em uma região de estabilidade, dentro da cavidade, para o feixe de luz com pequenas perdas por difração (Berden e Engeln, 2009).

Qualquer espelho é caracterizado por seus coeficientes de Fresnel de reflexão, r , e de transmissão, t . Em geral, r e t são números complexos e os valores mais importantes são a refletância, $R = |r|^2$, e a transmitância para incidência normal, $T = |t|^2$. Nenhum espelho é perfeito, por isso, o material absorve ou espalha alguma quantidade de luz incidente. Fixando a perda de energia em um único coeficiente A , por conservação da energia a soma da intensidade refletida, transmitida e perdida é conservada, o que é expressado pela relação:

$$R + T + A = 1 \quad (2.21)$$

Para estudar o comportamento da radiação dentro da cavidade, deve-se considerar alguns aspectos da intensidade da radiação transmitida em termos da frequência. Considerando um caso particular em que o coeficiente de reflexão dos dois espelhos são iguais e que não há perdas nos espelhos, a intensidade de radiação transmitida para incidência normal, I_t , pode ser escrita pela Equação 2.22

$$I_t(\nu) = I_0(\nu) \frac{T^2}{(1-R)^2} \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \text{sen}^2(\phi)} \quad (2.22)$$

Onde, ν é a frequência da radiação incidente e $\phi = 4l\nu/c$ é a diferença de fase total entre dois sucessivos feixes transmitidos. A função transmissão, Equação 2.23, é definida como a razão entre a intensidade inicial e a intensidade do feixe transmitido (Lehmann e Romanini, 1996).

$$T = \frac{I_t(\nu)}{I_0(\nu)} = \frac{(1 - R)^2}{(1 - R)^2 + 4R\text{sen}^2(2\pi l/\lambda)} \quad (2.23)$$

Esta função conhecida como função de transmissão de Airy é uma medida da nitidez das franjas de interferência, Figura 2.14. A transmissão é máxima quando o *seno* é zero, ou seja, $2\pi l\nu/c = n\pi$, o que implica em $\nu_n = nc/2l = n\delta\nu_{fsr}$. O termo $\delta\nu_{fsr}$ representa o intervalo de frequência entre duas ressonâncias e é chamada de intervalo espectral livre *free spectral range* (FSR), que depende da distância l dos espelhos e da velocidade da luz. A transmissividade depende da frequência da radiação e é máxima somente para uma dada frequência ou um de seus múltiplos, ou seja, pode ser considerado como um filtro que permite a passagem apenas de frequências cuja transmissividade seja máxima.

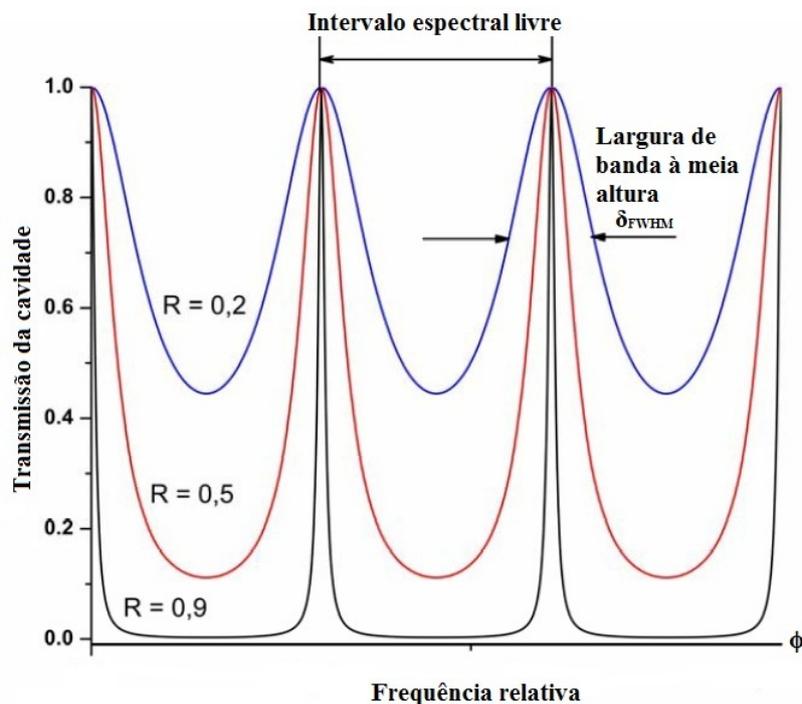


Figura 2.14: Padrão de transmissão de Airy mostrando o intervalo espectral livre para uma cavidade óptica variando-se a refletividade R . Quanto maior a refletividade maior será a *finesse* da cavidade. Os picos tornam-se mais nítidos com o aumento da refletividade dos espelhos. Modificado de Berden e Engeln (2009)

A *finesse* mede a capacidade de uma cavidade óptica de manter um determinado grau

de interferência construtiva sobre sua extensão quando ocorre alguma variação da frequência da radiação ou do comprimento da cavidade (Berden e Engeln, 2009). A *finesse* dá uma indicação de quão separados e estreitos os picos da cavidade estão, ou seja, é uma medida da resolução do interferômetro ou da largura de banda à meia altura FWHM. A *finesse* é definida como

$$F = \frac{\delta\nu_{iel}}{\delta_{FWHM}} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (2.24)$$

Onde, δ_{FWHM} é a largura de banda à meia altura dos modos da cavidade.

Segundo Berden e Engeln (2009), as frequências dos modos ressonantes para uma cavidade de comprimento l , construída por dois espelhos de parâmetros $g_1 = (1 - l/\tilde{R}_1)$ e $g_2 = (1 - l/\tilde{R}_2)$ é dada por

$$\nu_{qmn} = \frac{c}{2l} \left[q + \frac{n+m+1}{\pi} \arccos(\sqrt{g_1 g_2}) \right] \quad (2.25)$$

Para cada conjunto de valores de q , m e n , há um modo de vibração bem definido da cavidade; q é conhecido como parâmetro de modo longitudinal, e m e n associados aos modos transversais característicos da onda eletromagnética. Para cada modo transversal há uma série de modos longitudinais com uma diferença de fase de múltiplos inteiros de 2π , a diferença entre dois modos longitudinais é igual ao intervalo espectral livre como pode ser visto na Figura 2.14.

Os modos transversais, formalmente chamados de TEM_{mn} (Transverse Eletromagnetic Mode), indicam que os campos elétrico e magnético estão perpendicular à direção axial do interferômetro. Modos caracterizados com m e $n > 0$ são chamados de modos transversos de ordem superior, enquanto que $m = n = 0$ são classificados como modos transversos fundamentais ou de menor ordem. Os modos TEM_{00} apresentam um perfil de distribuição gaussiana da intensidade como se pode ver na figura 2.15. Melhor sensibilidade é alcançada quando um único modo longitudinal na cavidade é excitado. Entretanto, isto é difícil de alcançar com lasers pulsados, uma vez que eles têm uma largura de banda relativamente grande. A largura de banda de lasers de onda contínua são possíveis de obter um único modo longitudinal. Então, para obter um evento *ring down*, a frequência do laser ou o comprimento da cavidade deve ser ajustado para obter as ressonâncias. O pulso que entra na cavidade é espacialmente formado, sendo que o modo TEM_{00} é preferencialmente excitado quando se usa lasers de emissão contínua, técnica Continuous Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (CW-CRDS). Quando um modo do laser está em ressonância com um modo da cavidade, a luz é acoplada dentro dessa cavidade. Assim, o casamento de modos é exigido para maximizar

a potência acumulada nos modos transversais de baixa ordem da cavidade (Romanini et al., 1997; Berden e Engeln, 2009).

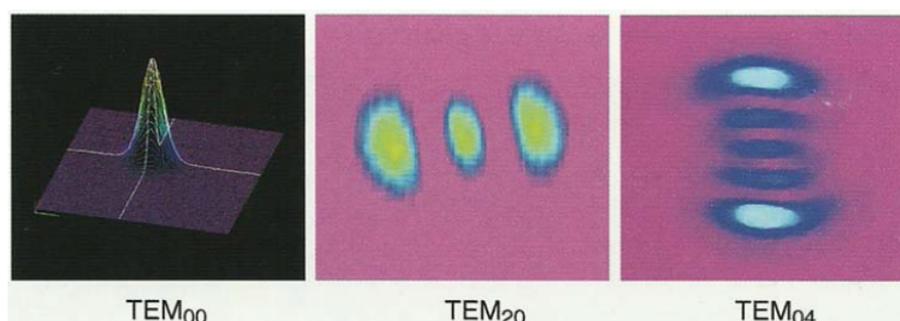


Figura 2.15: Perfil gaussiano da transmissão de uma cavidade óptica excitada em diferentes modos TEM (Berden e Engeln, 2009).

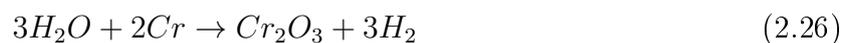
Modificações no sistema CRDS são realizadas com objetivos específicos ou no intuito de melhorar a sensibilidade do sistema. Pode-se citar quatro técnicas mais comumente usadas: CRDS pulsado, fase modulada (PS-CRDS), Cavity enhanced absorption spectroscopy (CEAS) e onda contínua (CW-CRDS). Estas técnicas podem ser vistas com mais detalhes em (Berden e Engeln, 2009).

O primeiro trabalho realizado na medida de razões isotópicas a laser ocorreu em 1999 por (Kerstel et al, 1999). O princípio do CW-CRDS é empregado por dois espectrometros a laser comerciais das empresas Los Gatos Research e Picarro. Ambos são aplicados na medida de razão isotópica da água e de outras moléculas. Os espectrômetros da Picarro usam uma fonte de laser de diodo sintonizável, DFB, no infravermelho próximo que opera em torno da região espectral de $1,39\mu m$ ($7183,5\text{ cm}^{-1}$ a $7184,0\text{ cm}^{-1}$), e é composto por três espelhos de alta refletividade (99,99%). A configuração com três espelhos promove uma razão sinal-ruído superior a uma configuração com dois espelhos. Primeiramente, o laser é configurado para um determinado comprimento de onda λ e depois é desligado abruptamente para medir o tempo de *ring down* e converter em absorção. O procedimento é repetido para sucessivos comprimentos de onda de modo a escanear todas as linhas de absorção da molécula da água de tal faixa do espectro. Devido a esta sistemática sintonização para as linhas de absorção específicas, a técnica é nomeada WS-CRDS (Wavelength Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy). O espectrômetro da Los Gatos Research emprega uma variante sem a análise temporal do tempo de *ring down*, a Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (CEAS) ou Integrated Cavity Output Spectroscopy (ICOS).

2.3 Técnicas de análise

A espectrometria de massa aplicada em medidas de abundâncias isotópicas tem melhorado gradualmente desde sua primeira medida em 1937, por Nier. Os espectrômetros de massa de razão isotópica proporcionam alta precisão e rendimento de análises. Entretanto, a principal dificuldade se encontra na preparação das amostras. Uma amostra de água não pode ser introduzida diretamente na fonte de ionização, pois o vapor de água não é compatível com o sistema de vácuo do IRMS. As amostras precisam passar por um processo de conversão química ou de troca para produzir os gases H_2 ou CO_2 , por exemplo, antes de serem introduzidos no espectrômetro. Para medidas do δ^2H em água, processos de conversão em H_2 são feitos através da redução da água em urânio a $800^\circ C$ (Bigeleisen et al., 1952) ou níquel, manganês, cromo e zinco (Tobias et al., 1995; Shouakar-Stash et al., 2000; Gehre et al., 1996; Socki et al., 1999). O uso de urânio tem a desvantagem de utilizar um metal pesado radioativo e venenoso, correndo risco de explosão quando em contato com o ar. Os outros metais podem ser usados como uma alternativa, mas suas capacidades de redução da água são menores que a do urânio. Devido aos efeitos de fracionamento que acompanham a reação, a redução completa da água é crucial. Todos os métodos de redução sofrem efeito de memória devido à adsorção da água. Contaminações na amostra podem influenciar a eficiência de redução do metal limitando a precisão exigida. Outra alternativa é o método de equilíbrio entre a água e o H_2 na presença de um catalizador de platina, que entretanto, é acompanhado por um grande fator de fracionamento (Horita, 1988; Coplen et al., 1991).

Neste trabalho, para determinar a razão D/H , foi utilizado o método apresentado por Brand et al. (2000), que propôs a transformação da água em hidrogênio através da redução da água a centenas de graus Celsius com cromo metálico. Alíquotas de $\sim 1,0\mu l$ de água são injetadas em um reator H/DEVICE da ThermoFinnigan, onde ocorre a reação de oxidação do cromo a $850^\circ C$, Equação 2.26, com consequente liberação do H_2 que é enviado para o espectrômetro de massa Figura 2.16.



O H_2 liberado da amostra é enviado, através do método de dupla entrada ao espectrômetro de massa e é analisado com respeito a um gás de referência H_2 .

Para medidas de $\delta^{18}O$ o método aplicado na preparação é o proposto por Epstein e Mayeda (1953), primeiramente proposto por Cohn e Urey (1938). Consiste no equilíbrio isotópico entre um gás carbônico de razão isotópica conhecida e a água, na proporção de 0,3% em He e amostra de água (0,5 ml), numa temperatura constante de $25,0^\circ C$ pelo

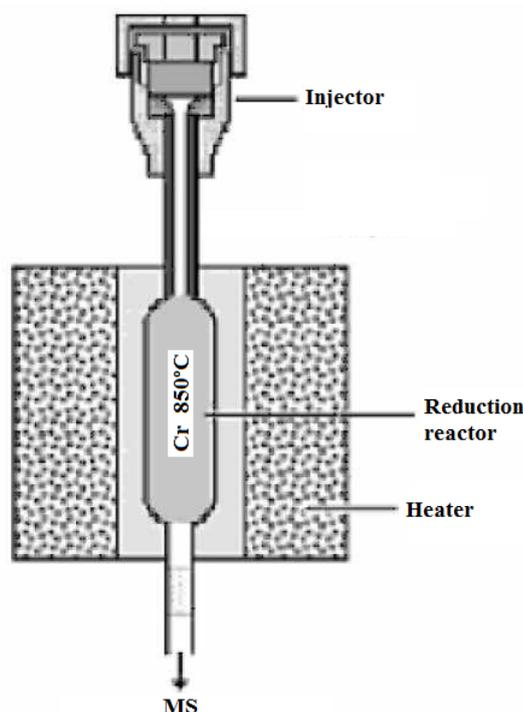
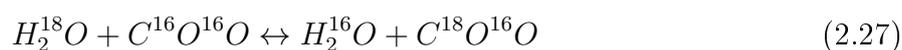


Figura 2.16: reação de oxidação do cromo a 850°C com consequente liberação do H_2 .

período de equilíbrio de um a dois dias, em repouso. O processo de equilíbrio ocorre em pequenos frascos inseridos em um sistema GasBench II da ThermoFinnigan acoplado ao espectrômetro de massa. A reação de equilíbrio isotópico ocorre da seguinte forma:



Durante o tempo de equilíbrio há troca isotópica da água com o CO_2 . Se a quantidade molar de CO_2 é muito menor que a da água, após o tempo de equilíbrio, o $\delta^{18}\text{O}$ é transferido ao dióxido de carbono. Por fim, o gás CO_2 , marcado com o ^{18}O da amostra de água, é enviado, através de um fluxo contínuo, ao espectrômetro de massa de razão isotópica para ser analisado.

Entretanto, as medidas do $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ necessitam de correções. Correção do fator H_3^+ para o $\delta^2\text{H}$, Apêndice A, e correção de íons com a mesma massa na determinação do $\delta^{18}\text{O}$ em CO_2 , Apêndice B.

Somente métodos ópticos não necessitam de preparação de amostras. As medidas da composição isotópica do oxigênio e hidrogênio da água são feitas simultaneamente. Na CRDS, alíquotas de $2\mu\text{l}$ de água são injetadas em um vaporizador a 110°C para a produção do vapor que é enviado ao analisador juntamente com um gás de arraste N_2 (não ativo no infravermelho). Na cavidade óptica, um sistema de medida baseado no tempo *ring-down*

faz uma varredura sobre as linhas espectrais selecionadas para quantificar a característica espectral das moléculas na fase gasosa, especificamente as linhas de absorção únicas para $^1H^{16}O^1H$, $^1H^{18}O^1H$ e $^1H^{16}O^2H$.

As amostras de água estudada neste trabalho, PB3 e PB4, são provenientes de diferentes regiões. Com base nos processos de fracionamento discutidos no capítulo 1, foram escolhidas amostras de águas minerais nacionais e importadas. PB3 é uma água mineral comercial do estado da Bahia e o PB4 é também uma água mineral comercial, mas proveniente da região dos Alpes. A escolha destas amostras como padrão secundário se deu a partir da necessidade de valores isotópicos que caracterizem uma larga faixa de valores isotópicos. Várias águas minerais foram analisadas e apenas duas foram usadas como padrões secundários.

As medidas no sistema IRMS foram realizadas no espectrômetro de massa modelo MAT DELTA Plus da Thermo Finningan com potencial de aceleração de $3kV$ e campo magnético de $0,75$ Tesla cobrindo uma faixa de até $70u.m.a.$

As medidas no sistema CRDS foram realizadas em um espectrômetro da PICARRO modelo L2120-i, contendo uma cavidade ressonante tipo *ring down* de $25cm$ formada por três espelhos altamente reflexivos com comprimento óptico efetivo em torno de $25km$ e uma fonte de laser operando no centro de cor próximo de $1,39\mu m$. Depois das sequências de limpeza da cavidade, evacuação e preenchimento com o gás N_2 a $99,999\%$ de pureza, alíquotas de água de $\sim 2\mu l$ são injetadas em um vaporizador mantido a $110^\circ C$. No vaporizador, o vapor de água se mistura com o N_2 formando uma mistura homogênea, por um tempo de $90s$, que é enviada ao analisador a um fluxo constante de $30ml/min$. Na cavidade óptica, uma varredura sobre as linhas espectrais selecionadas é realizada para quantificar as características espectrais dos quatro isotopólogos de interesse, especificamente as linhas de absorção únicas para $^1H^{16}O^1H$, $^1H^{18}O^1H$ e $^1H^{16}O^2H$, Figura 2.17.

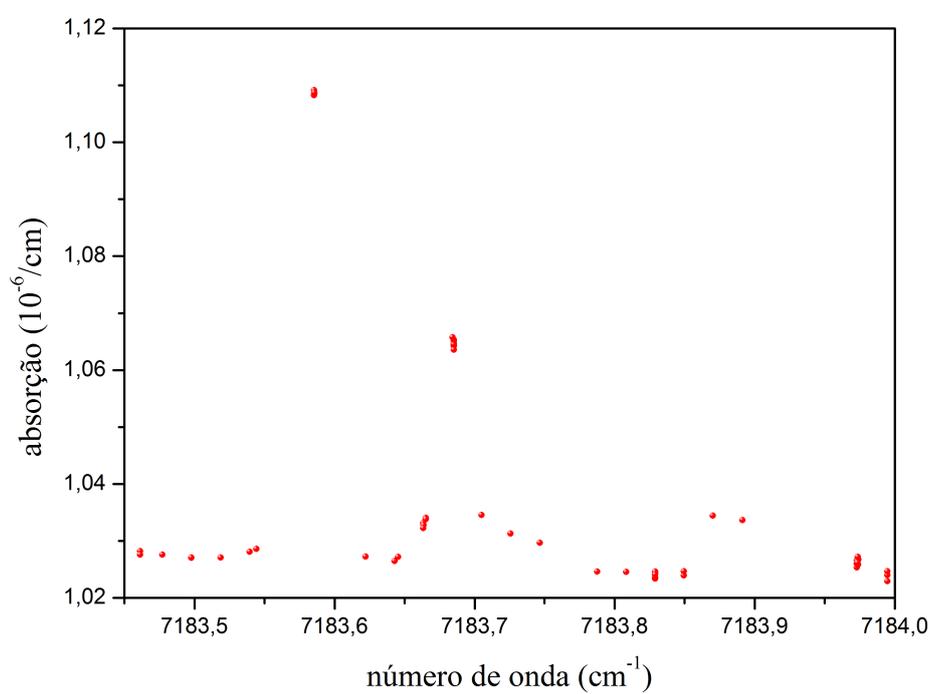


Figura 2.17: Espectro de absorção das espécies isotópicas da água. O primeiro pico é devido à absorção do $H_2^{18}O$ o segundo devido à absorção do $H_2^{16}O$ e o terceiro devido à duas absorções próximas do $H_2^{16}O$ e $^1H^2HO$.

3

Resultados e discussão

3.1 Precisão e exatidão

Segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia, VIM (2012), precisão é o grau de concordância entre os valores medidos, obtidos por medições repetidas, sob condições especificadas. É geralmente expressa numericamente por características como desvio padrão, variância etc. A precisão define a reprodutibilidade de medição. A exatidão é o grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro. À exatidão não é atribuído, pois não se trata de uma grandeza. Uma medição é dita mais exata quando fornece um erro de medição menor - diferença entre o valor medido de uma grandeza e um valor de referência.

A diferença entre precisão e exatidão pode ser melhor compreendida observando-se a Figura 3.1.

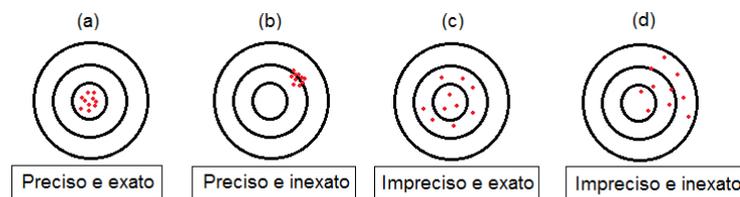


Figura 3.1: Diferença entre exatidão e precisão fazendo uma analogia com um teste de tiro ao alvo.

A analogia mostra que nas figuras (a) e (b), há maior precisão. Ou seja, quando a medição foi repetida sob as mesmas condições, ela produziu resultados semelhantes (menos dispersos). Nos casos (a) e (c), há mais exatidão porque as medidas estão distribuídas em torno do centro do alvo (o valor verdadeiro ou referência).

3.2 Análise estatística dos resultados

O objetivo do tratamento estatístico é determinar o valor do $\delta^{18}O$ e δ^2H dos padrões secundários, PB3 e PB4, e do padrão internacional, GISP (usado como um controle de qualidade da calibração), e quantificar a dispersão dos dados. Para obter este resultado, foi adotado o mesmo procedimento de comparação interlaboratório adotado pela Agência Internacional de Energia Atômica. O Laboratório de Hidrologia Isotópica desta agência realiza de tempos em tempos exercícios de comparação interlaboratório. Até hoje foram realizados quatro exercícios Araguás-Araguás et al. (1995), Lippmann et al. (1999), Gröning et al. (2003) e Ahmad et al. (2011). Estes exercícios avaliam o desempenho (precisão e exatidão), dos laboratórios individualmente, em relação aos valores de referência de $\delta^{18}O$ e δ^2H de amostras previamente determinadas, com isso determinam o valor de referência do padrão GISP.

O tratamento estatístico foi realizado em dois estágios como adotado pela IAEA.

• Estágio I

No primeiro estágio os valores discrepantes ou *outliers*, foram descartados baseado na distribuição de frequência dos valores, após a determinação dos quartis superior, Q_3 , e inferior, Q_1 , bem como a amplitude inter-quartil. Assim, valores excedendo $Q_3 + 3(Q_3 - Q_1)$ e $Q_1 - 3(Q_3 - Q_1)$ foram descartados. Com os resultados que passaram por este estágio determinou-se uma média provisória, m .

• Estágio II

No segundo estágio, se analisou a exatidão e a precisão dos resultados. Primeiro, os resultados foram avaliados com base na diferença entre o valor isotópico encontrado, δ_i , e a média provisória, m , dividido pelo desvio padrão, s_i de cada valor isotópico encontrado. Os resultados com $|x_i - m| / s_i$ maior que 2 foram descartados. Este procedimento testa quanto exata é uma medida baseada em sua própria precisão dada pelo desvio padrão. Na segunda etapa, avaliou se as medidas, desconsiderando seus desvios, foram exatas dentro da tolerância de $\pm 0,2 \text{ ‰}$ e $\pm 2,0 \text{ ‰}$ em relação ao valor de referência para $\delta^{18}O$ e δ^2H , respectivamente, em estudos de hidrologia isotópica.

Os valores dos $\delta^{18}O$ e δ^2H foram determinados por uma média ponderada, pesando os resultados individuais por suas recíprocas variâncias, dados pela Equação 3.1.

$$\bar{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{s_i^2}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{s_i^2}} \quad (3.1)$$

A estimativa do erro para a série de medições foi feita de acordo com a Equação 3.2, ou seja, com o desvio padrão experimental.

$$s_{\delta} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\delta_i - \bar{\delta})^2 / (n - 1)} \quad (3.2)$$

Onde, n é o número final de resultados aceitos depois de passar pelo segundo passo do procedimento estatístico.

3.3 Efeito de memória

O procedimento de preparação da amostra pode comprometer a exatidão e a precisão dos resultados. O efeito de memória é um fator limitante. Este efeito pode ser definido como a mistura da amostra nova com a antiga. Após o procedimento de análise o resquício da amostra antiga contamina a amostra posterior.

- Efeito de memória no sistema CRDS

No sistema laser, a amostra de água nova se mistura com o que restou da anterior devido, principalmente, à adsorção de água nas paredes do sistema (vaporizador). A natureza viscosa da água proporciona um grande efeito de memória como pode ser visto nas Figuras 3.2 e 3.3, para o $\delta^{18}O$ e δ^2H em uma série de medidas de uma mesma amostra.

Como mostra a Figura 3.2, os valores para o $\delta^{18}O$ depois da quinta medida se distribuem aleatoriamente em torno da unidade, não sendo necessário nenhuma correção de efeito de memória. Entretanto, para o δ^2H , Figura 3.3, a razão entre o valor medido e o valor médio tende à unidade assintoticamente de acordo com a função de ajuste $y = y_0 + ae^{bx}$. Um fator de correção é determinado para cada n -ésima medida de uma sequência de mesma amostra. Assim, para a oitava medida o fator de correção é de 0,951, para a nona 0,958, décima 0,961 e trigésima 0,963. Visualizando os gráficos das Figuras 3.4 e 3.5 em escala logarítmica verifica-se nitidamente o comportamento aleatório do $\delta^{18}O$ em torno da unidade ou do valor mais provável (média), e o comportamento assintótico do δ^2H . Verificando a normalidade

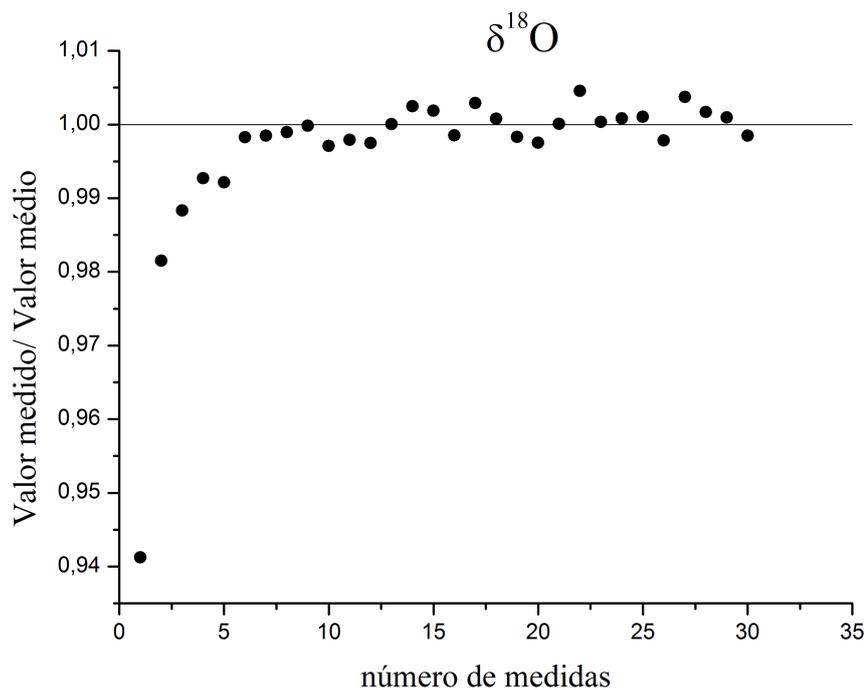


Figura 3.2: Análise do efeito de memória no sistema CRDS para o $\delta^{18}\text{O}$

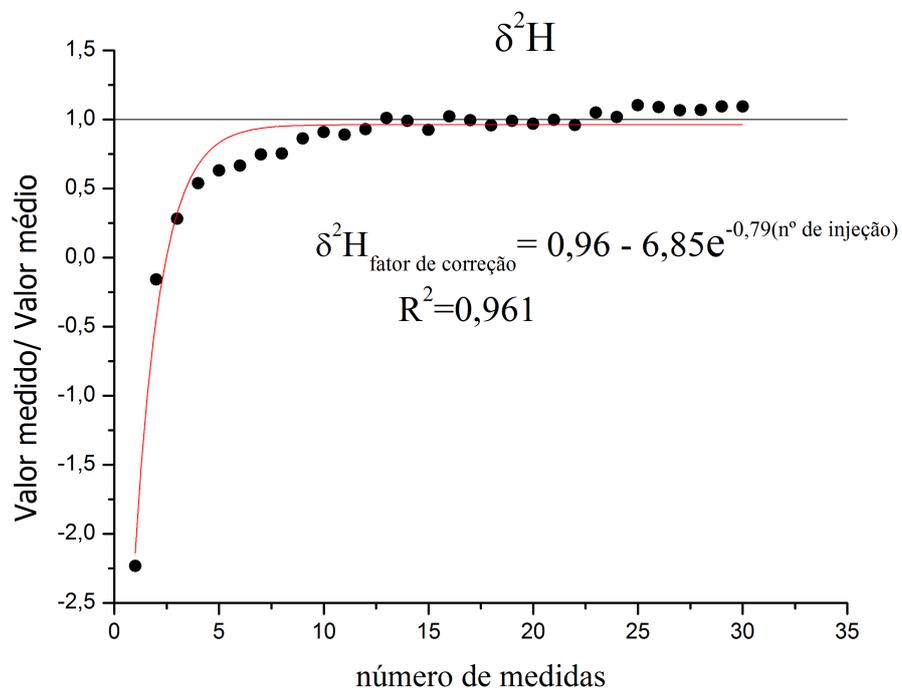


Figura 3.3: Análise do efeito de memória no sistema CRDS para o $\delta^2\text{H}$

dos dados através do *software* R verificou-se que os valores isotópicos para o $\delta^{18}O$ seguem uma distribuição normal com p -valor = 0,3203, após a retirada das três primeiras medidas. Os valores do δ^2H não apresentam distribuição normal até a retirada de nove medidas. Isto implica, para o δ^2H , a necessidade de correção, pois são realizadas cerca de oito medidas em uma análise.

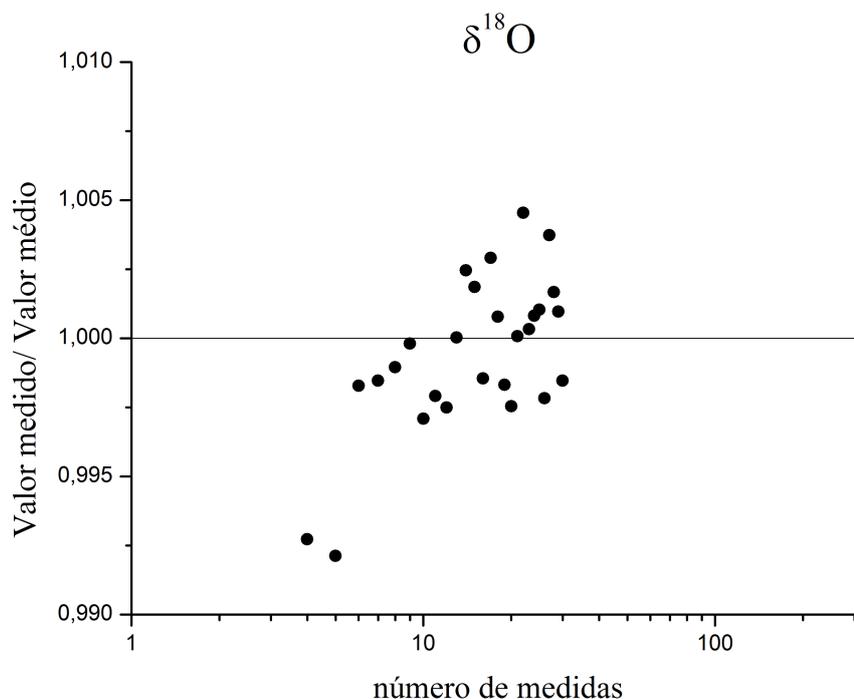


Figura 3.4: Análise do efeito de memória no sistema CRDS em escala logarítmica para o $\delta^{18}O$. Verifica-se uma distribuição aleatória em torno do valor mais provável

Uma gradual diminuição na interferência (memória), é notada após as primeiras medidas. Tal interferência pode ser interpretada supondo que a adsorção da água se dá por camadas. As camadas superiores se misturam facilmente e provocam a rápida variação vista nas primeiras medidas. As camadas mais profundas geram variações mais lentas. Não há como remover, ou seja, limpar o sistema imediatamente para a injeção da amostra seguinte. O processo de limpeza é realizado por bombas de vácuo que removem parte das moléculas de água remanescentes. A limpeza da cavidade óptica não pode ser muito rápida, pois pode provocar condensação nos espelhos devido à rápida expansão de gás.

O efeito de memória é controlado levando em consideração o número de medidas e a ordem com que as amostras são injetadas. Os resultados das primeiras medidas de uma sequência são rejeitados e as amostras são sequenciadas de modo a minimizar a influência da anterior sobre a seguinte; para isso, foi adotado um processo "escada" intercalado com

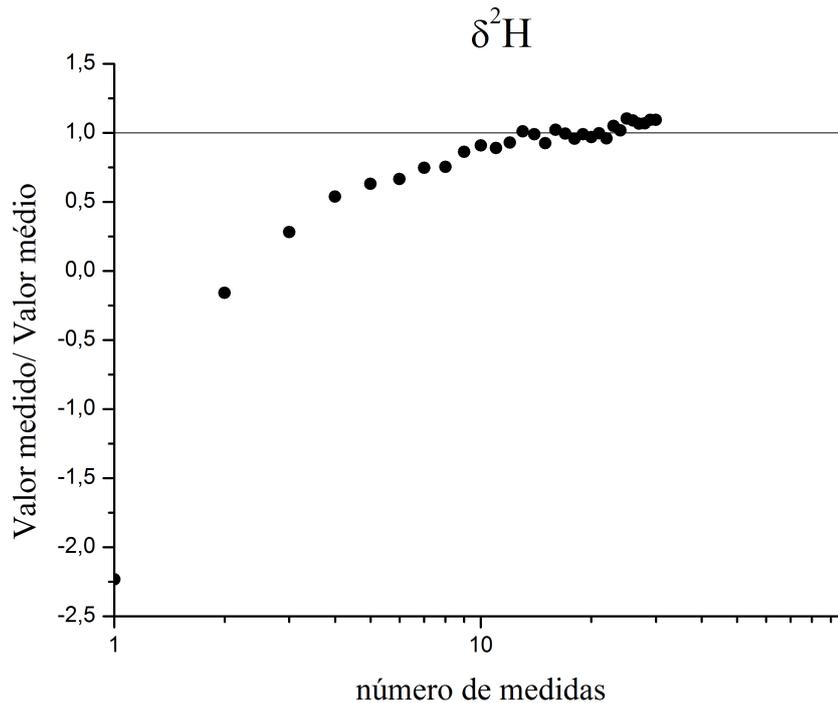


Figura 3.5: Análise do efeito de memória no sistema CRDS em escala logarítmica para o δ^2H . Um comportamento assintótico é verificado em torno da unidade

”vazios” (injeção de ar ou de amostra de água com valor isotópico próximo da amostra seguinte). Por exemplo, uma sequência com os padrões internacionais é feita da seguinte forma: VAZIO-VSMOW-GISP-SLAP-VAZIO-AMOSTRAS-VAZIO-VSMOW-GISP-SLAP. Isto diminui a influência do SLAP com valores de $\delta^2H = -427,5^0/00$ e $\delta^{18}O = -55,5^0/00$, sobre a amostra seguinte (desconhecida) e da própria amostra sobre o VSMOW. O efeito de memória entre amostras de mesma matriz pode ser desprezado. O efeito de memória é um fator limitante da precisão dos sistemas baseados a laser.

- Efeito de memória sobre o IRMS

Na espectrometria de massa tradicional o efeito de memória também está presente. O efeito aparece e pela adsorção de gás sobre soldas, juntas de cobres e juntas de polímeros. A fonte de íons deve ser quimicamente inerte aos gases (CO_2 e H_2). O filamento quente pode alterar a composição do gás, a reação com o CO_2 na presença de um pulso de O_2 na fonte de íons pode formar carbetos. Além do carbeto, óxido de tungstênio é formado na superfície do filamento por interação com CO_2 , O_2 ou H_2O . O gás hidrogênio reage com as camadas de óxido sobre o filamento produzindo traços de água que temporariamente geram um sinal extra no fator H_3^+ . Então ao configurar o equipamento para medir H_2 depois de ter medido

CO_2 , é necessário esperar um tempo da ordem de horas até o filamento estar condicionado e o equipamento como um todo estabilizado. O efeito de memória pode ser testado medindo duas amostras de composição isotópica diferente em série e verificando a transição entre elas. Se necessário, uma correção no balanço de massa pode ser aplicado através da equação 3.3, onde uma porcentagem da corrente total medida, i_{medido} é devido a amostra anterior (Brand, 2004).

$$\delta_{amostra} = (\delta_{med.} \cdot i_{med.} - \delta_{mem.} \cdot i_{mem.}) / (i_{med.} - i_{mem.}) \quad (3.3)$$

Onde, i_{mem} é a proporção do sinal de memória. Assim, $i_{medido} = mem.(\%) \times i_{medido}$.

Da mesma forma que no sistema a laser, uma sequência na distribuição das amostras é realizada para evitar interferência por efeito de memória.

- Resultados

As medidas foram normalizadas usando o método "two-point linear normalization" proposto por Coplen et al. (1988). Uma equação de regressão linear é usada para normalizar a medida do valor de δ do GISP, PB3 e PB4 em relação à escala isotópica de referência VSMOW-SLAP. Seguindo o princípio de "*Identical Treatment*", os padrões e as amostras passam pelo mesmo processo analítico. Tal normalização, $\delta^T = a\delta^M + b$, onde δ^T é o valor verdadeiro e δ^M é o valor medido, é aplicada assumindo que qualquer erro sistemático introduzido durante a análise é linear em uma faixa dinâmica tanto para o método CRDS quanto para o IRMS.

A partir da análise da distribuição dos dados, as medidas que não apresentaram distribuição normal não foram referenciados por suas médias ponderadas, mas pela mediana devido a assimetria da distribuição. A assimetria foi observada para o GISP na medida do $\delta^{18}O$ no IRMS e CRDS, no PB3 para as medidas do δ^2H e $\delta^{18}O$ no IRMS, e no PB4 para as medidas do δ^2H e $\delta^{18}O$ no IRMS e CRDS. Estes resultados (sem o tratamento estatístico), para cada sistema separadamente estão presentes na Tabela 3.1. Na Tabela 3.2 são apresentados os resultados finais aplicando-se o método estatístico citado acima, e com a análise da distribuição dos dados. Verificou-se distribuição assimétrica na medida do PB4 para o δ^2H no CRDS e para o $\delta^{18}O$ no CRDS e IRMS. Na Tabela 3.3 encontram-se os resultados para os padrões internacional, GISP, e secundários, PB3 e PB4. Nesta última tabela, todos os resultados foram colocados juntos e aplicou-se o tratamento estatístico e o teste de normalidade. Foi verificado que a população não segue distribuição normal tanto para o $\delta^{18}O$ quanto para o δ^2H .

Tabela 3.1: Valores isotópicos para o padrão certificado GISP ($\delta D = -189,5 \pm 1,2$ ‰ e $\delta D = -24,76 \pm 0,09$ ‰), e padrões secundários PB3 e PB4 para os métodos CRDS e IRMS sem a aplicação do método estatístico. Os valores entre parênteses são os números de medidas realizadas

Amostras	CRDS	IRMS
$\delta^{18}O_{vsmow-slap} \pm s_{\delta}$ (‰)		
PB3	$-2,18 \pm 0,28(93)$	$-2,32 \pm 0,41(98)$
PB4	$-10,10 \pm 0,29(90)$	$-10,08 \pm 0,22(98)$
GISP	$-24,68 \pm 0,24(47)$	$-24,52 \pm 0,24(38)$
$\delta^2H_{vsmow-slap} \pm s_{\delta}$ (‰)		
PB3	$-2,0 \pm 0,5(43)$	$-2,0 \pm 0,5(57)$
PB4	$-71,6 \pm 0,9(56)$	$-71,2 \pm 0,3(51)$
GISP	$-189,3 \pm 0,8(31)$	$-189,3 \pm 0,5(20)$

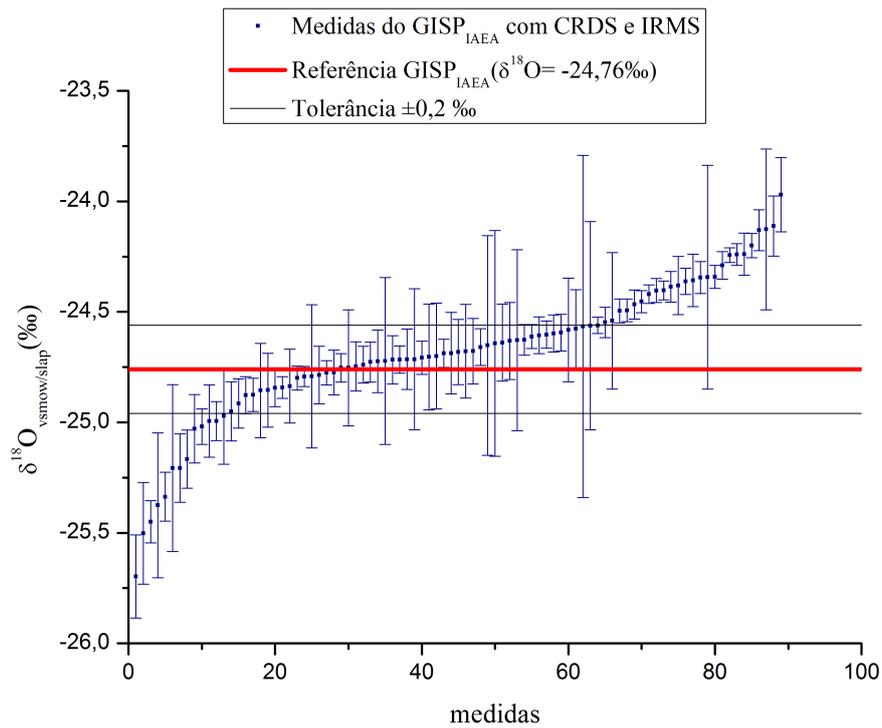
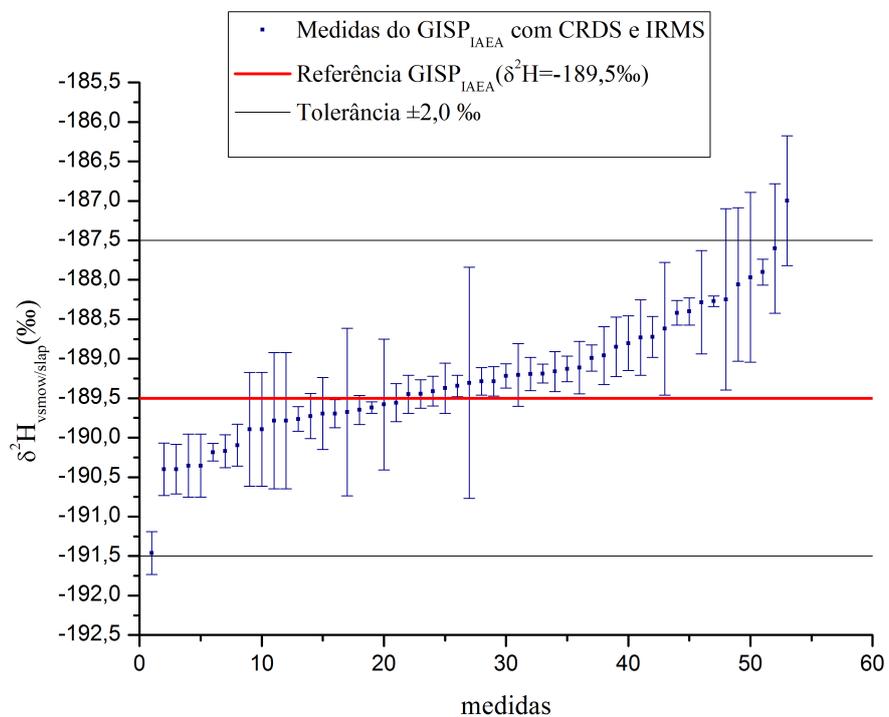
Tabela 3.2: Valores isotópicos para o padrão certificado GISP e padrões secundários PB3 e PB4 para os métodos CRDS e IRMS com a aplicação do método estatístico. Os valores entre parênteses são os números de medidas não rejeitadas nos estágios do tratamento estatístico.

Amostras	CRDS	IRMS
$\delta^{18}O_{vsmow-slap} \pm s_{\delta}$ (‰)		
PB3	$-2,14 \pm 0,24$ 93(65)	$-2,25 \pm 0,27$ 98(37)
PB4	$-10,10 \pm 0,21$ 90(68)	$-10,09 \pm 0,17$ 98(44)
GISP	$-24,77 \pm 0,18$ 47(33)	$-24,53 \pm 0,19$ 38(37)
$\delta^2H_{vsmow-slap} \pm s_{\delta}$ (‰)		
PB3	$-2,0 \pm 0,4$ 43(38)	$-1,9 \pm 0,2$ 57(34)
PB4	$-71,7 \pm 0,5$ 56(39)	$-71,2 \pm 0,3$ 51(45)
GISP	$-189,2 \pm 0,6$ 31(21)	$-189,3 \pm 0,2$ 20(13)

Tabela 3.3: Valores isotópicos para o padrão certificado GISP e padrões secundários PB3 e PB4 para os métodos CRDS e IRMS com todos os resultados juntos para a calibração dos padrões secundários PB3 e PB4 onde aplicou-se o tratamento estatístico. Os valores entre parênteses são os números de medidas rejeitadas nos estágios do tratamento estatístico.

Amostras	$\delta^{18}O_{vsmow-slap} \pm s_{\delta}$ (‰)	$\delta^2H_{vsmow-slap} \pm s_{\delta}$ (‰)
PB3	$-2,19 \pm 0,24$ 195(95)	$-1,9 \pm 0,4$ 104(30)
PB4	$-10,08 \pm 0,19$ 193(81)	$-71,4 \pm 0,4$ 111(35)
GISP	$-24,69 \pm 0,20$ 89(39)	$-189,3 \pm 0,5$ 53(19)

As Figuras 3.6 a 3.11, mostram todos os valores distribuídos dentro de uma faixa de tolerância em hidrologia de $\pm 0,2$ ‰ e $\pm 2,0$ ‰ do valor médio para o $\delta^{18}O$ e δ^2H , respectivamente (Araguás-Araguás et al., 1995; Lippmann et al., 1999; Gröning et al., 2003 e Ahmad et al., 2011). Os valores fora da faixa de tolerância são desprezados, mas eles, não necessariamente são os excluídos nos estágios I e II do tratamento estatístico. Mesmo os valores próximos do valor médio (exatos), foram rejeitados. Estes gráficos mostram a distribuição de todos os valores ordenados de δ medidos.

Figura 3.6: Faixa de valores para o $\delta^{18}O$ do GISP dentro da faixa de tolerância.Figura 3.7: Faixa de valores para o δ^2H do GISP dentro da faixa de tolerância.

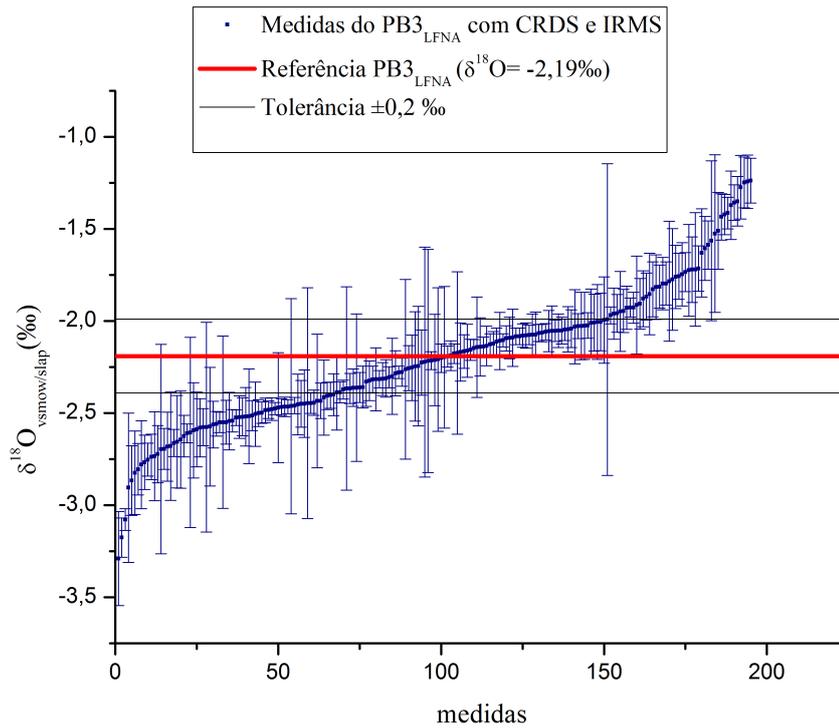


Figura 3.8: Faixa de valores para o $\delta^{18}O$ do PB3 dentro da faixa de tolerância.

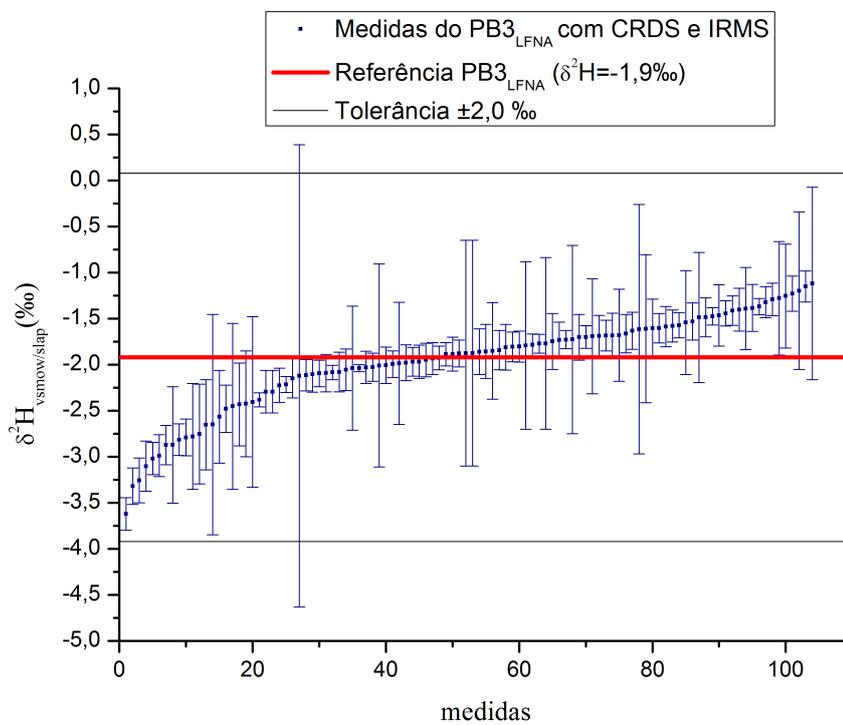
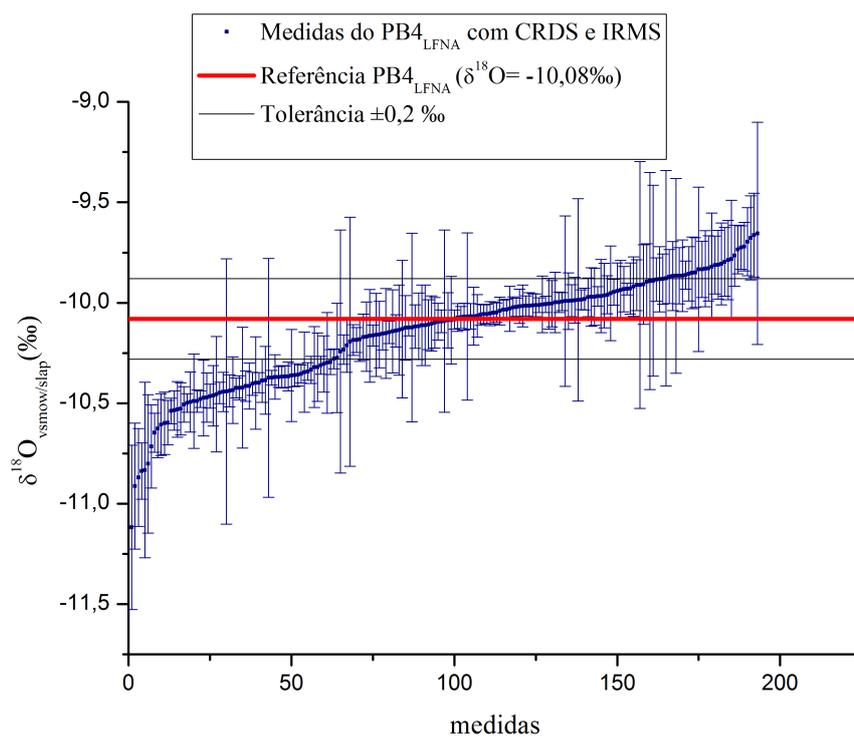
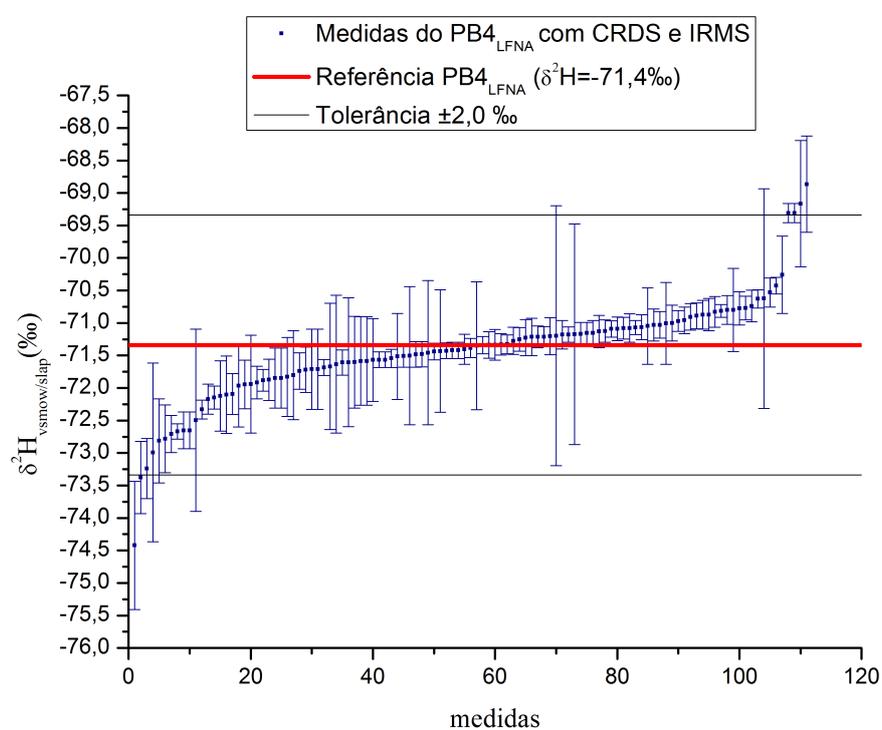


Figura 3.9: Faixa de valores para o δ^2H do PB3 dentro da faixa de tolerância.

Figura 3.10: Faixa de valores para o $\delta^{18}O$ do PB4 dentro da faixa de tolerância.Figura 3.11: Faixa de valores para o δ^2H do PB4 dentro da faixa de tolerância.

Nos gráficos das Figuras 3.12 a 3.17, que apresentam os valores distribuídos separadamente para os dois métodos, CRDS e IRMS, verifica-se que ambos seguem o mesmo comportamento. Entretanto, como pode ser visto, as barras de erros para as medidas realizadas com o sistema a laser são maiores para o δ^2H . Isso se deve à influência do largo efeito de memória encontrado neste sistema principalmente para o hidrogênio.

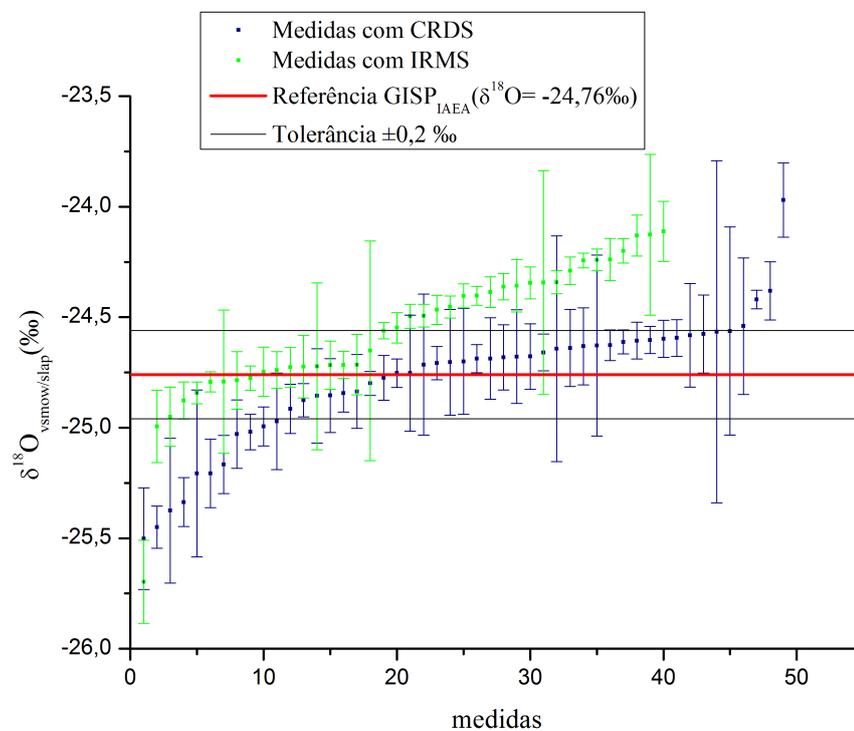


Figura 3.12: Faixa de valores para o $\delta^{18}O$ do GISP para os dois métodos dentro da faixa de tolerância.

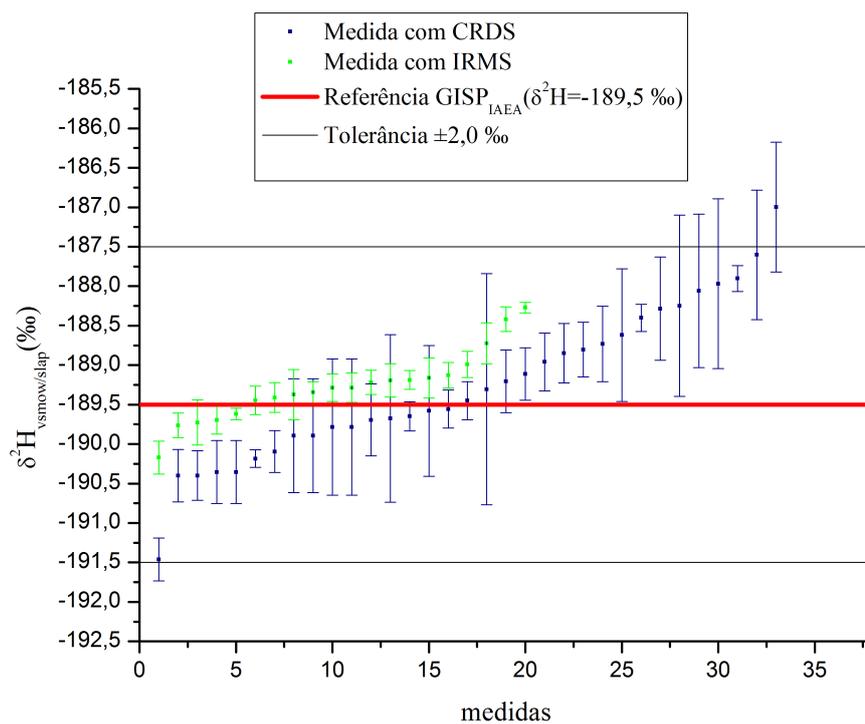


Figura 3.13: Faixa de valores para o δ^2H do GISP para os dois métodos dentro da faixa de tolerância.

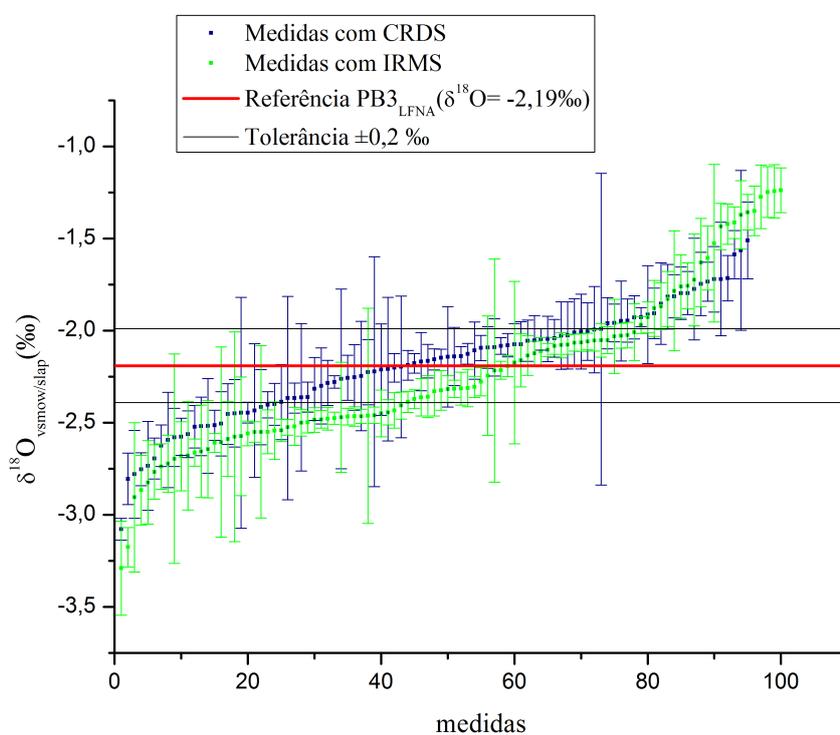


Figura 3.14: Faixa de valores para o $\delta^{18}O$ do PB3 para os dois métodos dentro da faixa de tolerância.

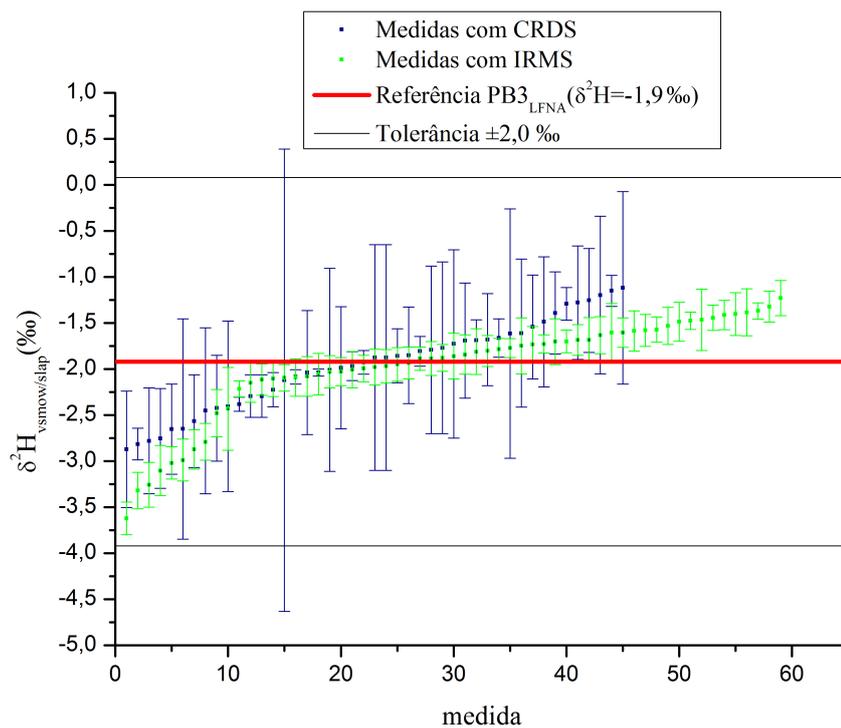


Figura 3.15: Faixa de valores para o δ^2H do PB3 para os dois métodos dentro da faixa de tolerância.

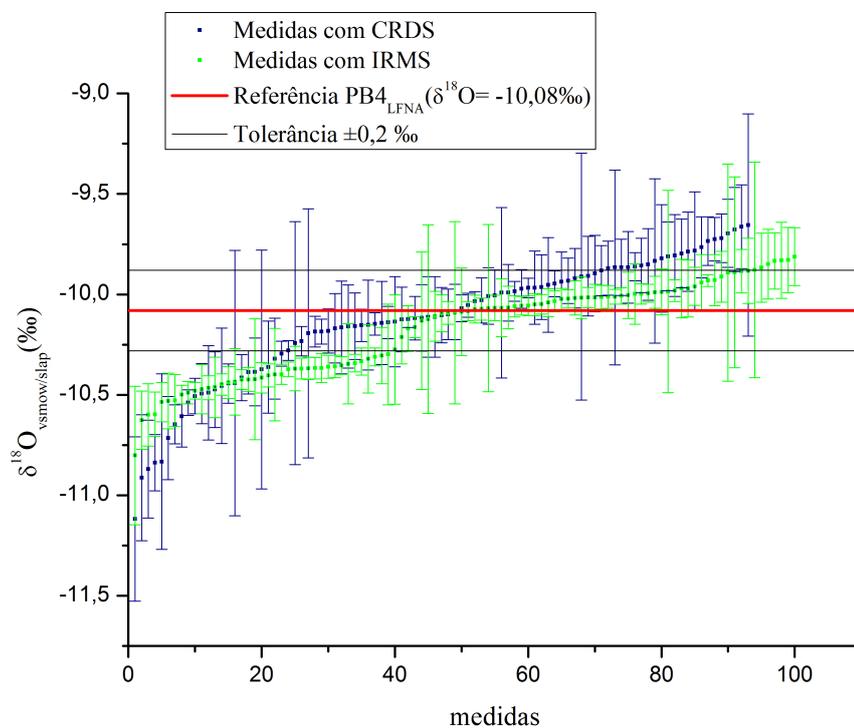


Figura 3.16: Faixa de valores para o $\delta^{18}O$ do PB4 para os dois métodos dentro da faixa de tolerância.

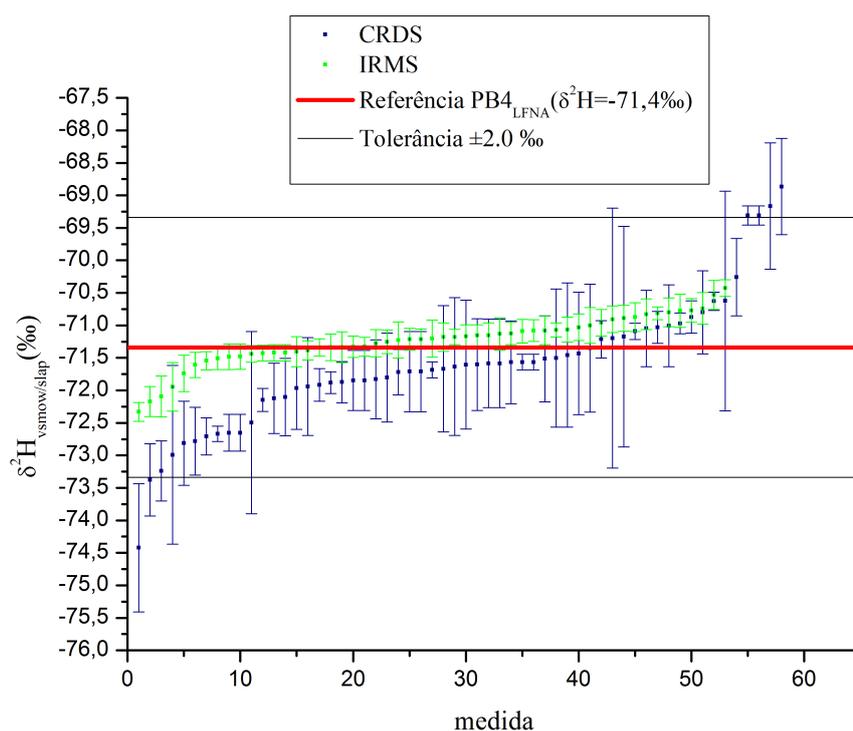


Figura 3.17: Faixa de valores para o δ^2H do PB4 para os dois métodos dentro da faixa de tolerância.

Foram realizados testes estatísticos para verificar se as médias das duas populações (médias obtidas no CRDS e no IRMS) são iguais. Para verificar se duas amostras independentes são provenientes de duas populações pode-se utilizar o Teste T (paramétrico) e o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney (não paramétrico). Os testes foram realizados utilizando o *software* R. Para que os testes paramétricos sejam usados é necessário que os dados provenientes de uma população apresentem distribuição normal. Os não paramétricos não dependem da distribuição populacional dos dados. Entretanto, para ambos é necessário que a amostra seja aleatória.

Foi realizado o teste de hipótese para as duas populações independentes (CRDS e IRMS). As hipóteses testadas foram:

- Hipótese H_0 : as duas amostras são provenientes de uma mesma população, ou seja, são iguais.
- Hipótese H_1 : as duas amostras são provenientes de populações diferentes, ou seja, são diferentes.

A regra de decisão é rejeitar a hipótese nula se o p-valor for menor que o nível de significância $\alpha = 0,05$. O Teste T foi utilizado quando as exigências para seu uso for

atendidas (condição de normalidade). Não atendidas as condições para o Teste T, utilizou-se então o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney.

Aplicando os testes nos resultados após os estágios I e II do tratamento dos dados, verificou-se que a hipótese nula foi rejeitada para o PB4 ($p - valor = 2,38 \times 10^{-7} < \alpha = 0,05$) nas medidas para o δD e para o PB3 ($p - valor = 0,003399 < \alpha = 0,05$) e GISP ($p - valor = 0,006845 < \alpha = 0,05$) nas medidas para o $\delta^{18}O$. Na Tabela 3.4 estão os testes e os resultados do p-valor para os testes aplicados no PB3, PB4 e GISP no $\delta^{18}O$ e no δD . Pode-se verificar visualmente a comparação da distribuição empírica dos dados dos dois grupos por meio dos *box plot*.

Tabela 3.4: Testes estatísticos e resultados do p-valor para as medidas de δD e $\delta^{18}O$ realizadas no CRDS e IRMS para as amostras PB3, PB4 e GISP.

Amostras	PB3 (δD)	PB4 (δD)	GISP (δD)	PB3 ($\delta^{18}O$)	PB4 ($\delta^{18}O$)	GISP ($\delta^{18}O$)
Teste T	X		X	X		
Wilcoxon		X			X	X
p-valor	0,4247	$3,28 \times 10^{-7}$	0,2492	0,003399	0,6621	0.006845

Os diagramas de caixa ou *box plot*, são utilizados para avaliar a variação entre os conjuntos de dados empíricos. O *box plot* é formado pelo primeiro e terceiro quartil e pela mediana. As hastes inferiores e superiores se estendem, respectivamente, do quartil inferior até o menor valor não inferior ao limite inferior e do quartil superior até o maior valor não superior ao limite superior. Os limites são calculados: Limite inferior = $Q_1 - 1,5(Q_3 - Q_1)$ e Limite superior = $Q_3 + 1,5(Q_3 - Q_1)$. Pontos fora destes limites são considerados valores discrepantes, *outliers*. O *box plot* foi utilizado para uma comparação visual entre duas populações (CRDS e IRMS). Nas Figuras 3.18 a 3.23 são apresentadas comparações visuais entre os conjuntos de dados medidos com os métodos CRDS e IRMS para o δ^2H e $\delta^{18}O$.

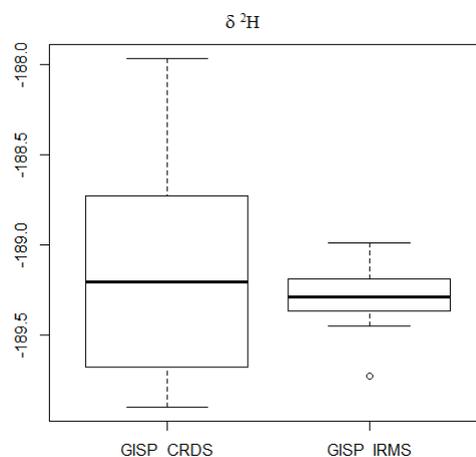
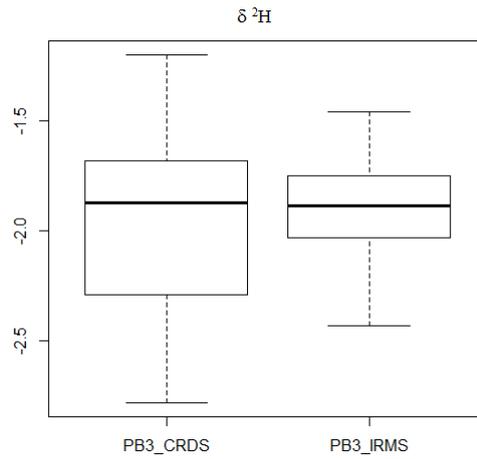
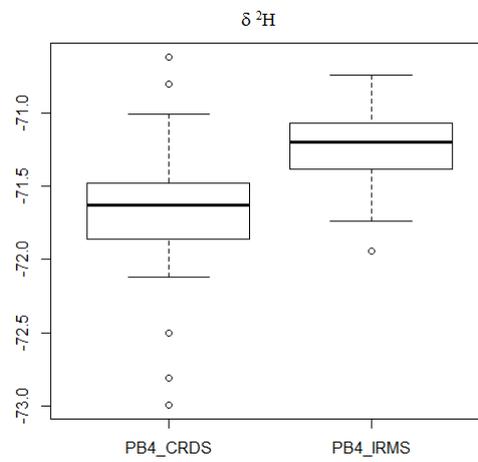
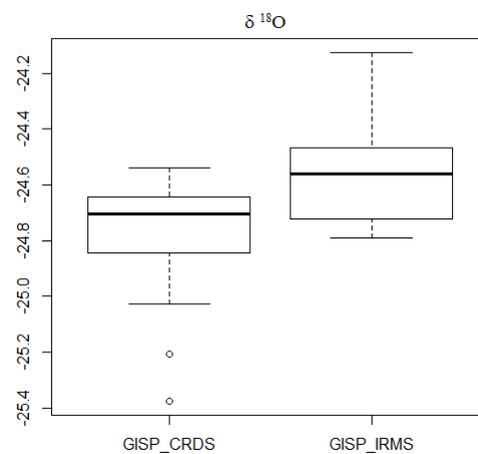


Figura 3.18: Variação dos valores do δ^2H para o GISP.

Figura 3.19: Variação dos valores do δ^2H para o PB3.Figura 3.20: Variação dos valores do δ^2H para o PB4.Figura 3.21: Variação dos valores do $\delta^{18}O$ para o GISP.

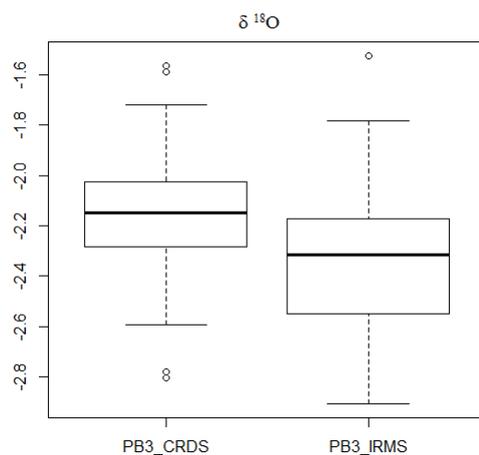


Figura 3.22: Variação dos valores do $\delta^{18}O$ para o PB3.

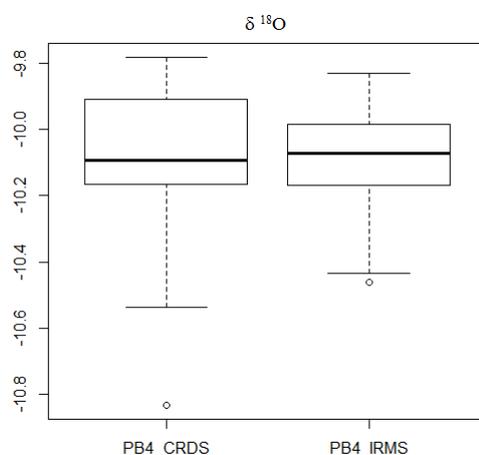


Figura 3.23: Variação dos valores do $\delta^{18}O$ para o PB4.

O GISP foi usado como um controle de qualidade, ou sucesso da calibração. No gráfico da Figura 3.24 são apresentadas os valores para os dois métodos separados, tratados juntos e o valor de referência para o padrão certificado GISP ($\delta D = -189,5 \pm 1,2 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}O = -24,76 \pm 0,09 \text{ ‰}$). Vários valores não puderam ser exibidos devido a escala escolhida, mas os valores encontrados não são muito diferentes do valor da referência dentro da tolerância em hidrologia isotópica. Entretanto, o valor do $\delta^{18}O$ no IRMS ficou no limiar da faixa de tolerância. Isto se deve, à possíveis efeitos de fracionamento no processo de equilíbrio isotópico na preparação da amostra para ser medida.

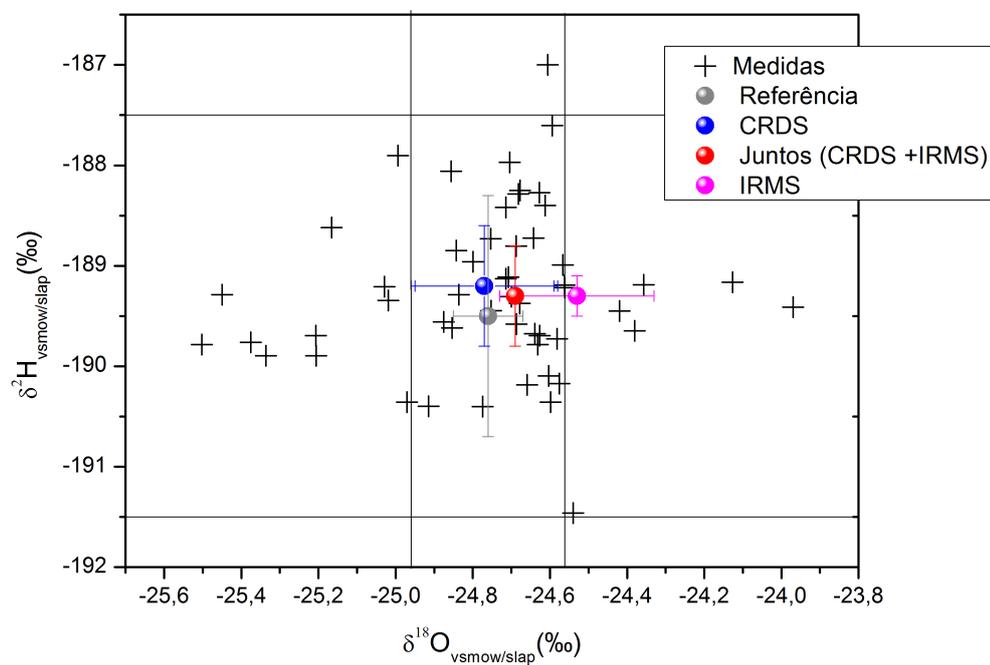


Figura 3.24: Gráfico comparativo com todos os valores para os dois métodos separados, tratados juntos (CRDS e IRMS), e o valor de referência para o padrão certificado GISP. As linhas verticais e horizontais representam a faixa de tolerância para o $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, respectivamente.

4

Conclusão

Uma comparação entre as técnicas de análise isotópica, CRDS e IRMS, foram realizados com testes estatísticos para verificar se as médias das duas populações obtidas no CRDS e no IRMS são iguais. Para verificar se duas amostras independentes são provenientes de duas populações utilizou-se o Teste T (paramétrico) e o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney (não paramétrico), que foram realizados utilizando o *software* R. O teste de hipótese para as duas populações independentes (CRDS e IRMS) foi realizado com regra de decisão de rejeitar a hipótese nula se o p -valor for menor que o nível de significância $\alpha = 0,05$.

Aplicando os testes nos resultados, após os estágios I e II do tratamento dos dados, verificou-se que a hipótese nula foi rejeitada para o PB4 (p -valor = $3,38 \times 10^{-7} < \alpha = 0,05$) nas medidas para o δD e para o PB3 (p -valor = $0,003399 < \alpha = 0,05$) e GISP (p -valor = $0,006845 < \alpha = 0,05$) nas medidas para o $\delta^{18}O$. Assim, há diferença entre as populações, ou seja, há diferença entre os métodos que pode estar associada com possíveis flutuações do sistema, interferências devido a contaminação, efeito de memória, fracionamento, fator H_3^+ e temperatura. Entretanto, as médias e medianas obtidas em ambos os métodos estão dentro da faixa de tolerância em estudos hidrológicos.

Ao realizar medidas isotópicas, deve-se tomar cuidado com os efeitos de fracionamento e possíveis contaminações e cuidado extra com os efeitos de memória. Uma medida confiável é alcançada quando o equipamento se encontra estável. Portanto, antes da medida, configurações e ajustes específicos devem ser feitos de modo a atingir um estado ótimo nos espectrômetros. A vantagem do sistema a laser é o baixo custo operacional para o laboratório, o reduzido tempo de análise com medida simultânea do δD e $\delta^{18}O$ e o fato de não necessitar de conversão química das amostras.

Na medida das abundâncias isotópicas relativas, a palavra chave é reprodutibilidade, pois uma medida realizada no laboratório *X* deve apresentar o mesmo valor no laboratório *Y*. As duas técnicas utilizadas apresentam resultados dentro da tolerância para estudos ambientais. Portanto, os padrões secundários, PB3 e PB4, apresentam valores bem calibrados dentro da escala VSMOW-SLAP.

Apêndice **A**

Correção do íon H_3^+

Diferente do CO_2 , o H_2 resultante da reação com cromo não é enviado por um fluxo contínuo ao espectrômetro de massa. O sistema utilizado para o H_2 utiliza o método de dupla entrada, onde a amostra de gás e o gás de referência são armazenados em dois reservatórios separados, *bellows*, e uma válvula de troca é usada para alternar entre os *bellows* e ajustar a pressão do gás para produzir sinais que forneçam iguais razões.

O feixe de vários íons positivos das moléculas isotópicas do gás, é focado nos coletores e a carga elétrica é transferida para os coletores do tipo Faraday resultando em correntes elétricas, i . A partir das razões destas correntes, as razões isotópicas dos gases são determinadas; cada corrente é proporcional à pressão parcial do respectivo componente no gás. Assim, para o H_2 , tem-se que

$$i_2 = c_2[HH^+] \quad (\text{A.1})$$

$$i_3 = c_3[HD^+] \quad (\text{A.2})$$

Onde, c_2 e c_3 são os coeficientes de proporcionalidade, e indicam a eficiência de ionização e transmissão para cada combinação isotópica do composto. Como a eficiência de ionização e transmissão das moléculas isotópicas não é 100%, é necessário fazer a comparação das razões dos feixes de íons da amostra com relação a um padrão. Assim, os coeficientes irão se cancelar, possibilitando uma medida semelhante a de qualquer outro laboratório.

A composição isotópica do hidrogênio é dada pela razão $massa3/massa2 = HD/HH$. Entretanto, na fonte de ionização ocorre a formação do íon H_3^+ , que contribui no sinal do íon HD aumentando a razão entre as massas. Ele é formado pela seguinte reação:



A formação deste íon é diretamente proporcional a pressão do gás que entra na fonte, ou seja, quanto maior a pressão, maior quantidade de gás é ionizada e maior será a formação deste íon e, conseqüentemente, maior voltagem de *massa3*. Para evitar esta influência, deve-se determinar o fator H_3^+ , k . O valor de k é usualmente determinado pela medida da razão das correntes dos íons de *massa3* e *massa2* de uma amostra através de uma faixa de pressões e usando mínimos quadrados para encontrar o seu valor. A razão entre as corrente é dada por:

$$R = \frac{i_3}{i_2} = \frac{i_{HD} + i_{H_3}}{i_{H_2}} = \frac{i_{HD}}{i_{H_2}} + \frac{i_{H_3}}{i_{H_2}} \quad (\text{A.4})$$

Onde, i_3 é a corrente do íon de massa 3, i_2 é a corrente do íon de massa 2, i_{HD} é a corrente do íon HD^+ , i_{H_2} é a corrente do íon H_2^+ , i_{H_3} é a corrente do íon H_3^+ .

Uma vez que

$$[H_3^+] \propto [H_2^+] \cdot [H_2] = k[H_2]^2 \quad (\text{A.5})$$

A razão entre as correntes fica

$$R = \frac{i_{HD}}{i_{H_2}} + ki_{H_2} = R^* + ki_{H_2} \quad (\text{A.6})$$

Onde, R é a razão isotópica corrigida e R^* é a razão isotópica medida. Ou seja, a corrente i_{HD} do íon HD^+ que sofre a influência da formação do íon H_3^+ é corrigida através da determinação do fator, k . A unidade do fator, k , é dada em ppm/mV . Erros relativamente pequenos na correção do fator H_3^+ podem resultar em erros significativos no δD (Sessions et al., 2001; Groot, 2009).

A determinação do fator H_3^+ é feita pelo software "Isodat 2.0" da ThermoFinnigan, mas o fator pelo software não é bem determinada, portanto, a correção citada acima deve ser realizada fora do sistema. O valor do δD do GISP corrigido a partir da determinação do fator dado pelo Isodat 2.0 é $-190,0 \pm 0,4$ ‰ e com a correção citada acima $-189,3 \pm 0,2$ ‰. A discrepância relativa entre os dois fica em torno de 0,4% e com relação ao valor de referência do GISP fica 0,3% para o Isodat 2.0 e 0,1% para a correção auxiliar.

Apêndice **B**

Correção de íons de mesma massa (correção de Craig)

Para análise de $\delta^{18}O$, as amostras devem ser preparadas para obter gás CO_2 . Craig, em 1957, determinou equações para a correção do $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ em CO_2 devido à presença de íons interferentes de mesma massa. No espectrômetro de massa de razão isotópica as correntes de íons de massa 44, 45 e 46 medidas, são $i_{44} = {}^{12}C^{16}O_2^+$, $i_{45} = {}^{13}C^{16}O_2^+ + {}^{12}C^{17}O^{16}O^+$ e $i_{46} = {}^{12}C^{18}O^{16}O^+ + {}^{13}C^{16}O^{17}O^+ + {}^{12}C^{17}O_2^+$, respectivamente. A razão entre as correntes de íons das massas 46 e 44 é o fator principal para a medida de $\delta^{18}O$. Para os íons de massa 46 existem três isotopólogos de mesma massa, cujo interesse está no ${}^{12}C^{18}O^{16}O^+$; o íon ${}^{12}C^{17}O_2^+$ é menos abundante e pode ser desprezado; portanto, a correção é feita relativamente ao íon ${}^{13}C^{16}O^{17}O^+$. O fator de correção para o oxigênio foi determinado por Craig, equação B.1, em relação ao padrão PDB (Pee Dee Belemnite - estrutura de calcite interna de um fóssil Belemnitella americana de formação do Cretácio Pee Dee na Carolina do Sul) (Craig, 1957; Groot, 2009).

$$\delta_{corrigido} = 1,0014\delta_{medido} + 0,009\delta^{13}C \quad (B.1)$$

Referências Bibliográficas

- [1] Ahmad, M.; Aggarwal, P.; van Duren, M.; Poltenstein, L.; Araguas, L.; Kurttas, K.; Wassenaar, L. I. Fourth interlaboratory comparison exercise for δ^2H and $\delta^{18}O$ analysis of water samples (WICO2011). **IAEA Report**. Vienna, 2012.
- [2] Albarède, F. **Geoquímica: uma introdução**. São Paulo: Oficina de Textos, 2011.
- [3] Anderson, D. Z.; Frisch, J. C.; Masser, C. S. Mirror reflectometer based on optical cavity decay time. **Applied Optics**. v. 23. p. 1238-1245. 1984.
- [4] Araguás-Araguás, L.; Rozanski, K. IAEA interlaboratory comparison for deuterium and oxygen-18 analysis of precipitation samples. **IAEA Report**. Vienna, v. 33. 1995.
- [5] Armengaud, A.; Kroster, R.; Jouzel, J.; Ciais, P. Deuterium excess in Greenland snow: analysis with simple and complex models. **Geophysical Research**. v. 103. p. 8947-8953. 1998.
- [6] Baertschi, P.; Thürkauf, M. Isotopic-effekt für die trennung der sauerstoff-isotopen ^{16}O und ^{18}O bei der rektifikation von leichtem und schwerem wasser. **Helv. Chi.** v. 43. p. 80-89. 1960.
- [7] Beaudoin, G.; Therrien, P. The web stable isotope fractionation calculator In: Groot P. A. (Org.). **Handbook of stable isotope analytical techniques**. v. 1. p. 1045-1047. Elsevier, 2004.
- [8] Berden, G.; Engeln, R. **Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications**. United Kingdom: John Wiley, 2009.
- [9] Bigeleisen, J., Perlman, M. J., Prosser, H. Conversion of Hydrogenic Materials to Hydrogen for Isotopic Analysis. **Anal. Chem.** v. 24. p. 1356. 1952.
- [10] Bleakney, W. A New Method of Positive Ray Analysis and Its Application to the Measurement of Ionization Potentials in Mercury Vapor. **Phys. Rev.** v. 34. p. 157-160. 1929.
- [11] Bottinga, Y. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. **Geochim. Cosmochim. Acta**. v. 33. p. 49-64. 1969.

- [12] Bottinga, Y.; Craig, H. Oxygen isotope fractionation between CO_2 and water, and the isotopic composition of marine atmospheric CO_2 . **Earth Planet Sci. Lett.** v. 5. p. 285-295. 1969.
- [13] Brand, W. A. Mass Spectrometer Hardware for Analyzing Stable Isotope Ratios. In: Groot, P. A. (Org.) **Handbook of stable isotope analytical techniques**. V. 1. Cap. 38. Amsterdam: Elsevier, 2004.
- [14] Brand, W. A.; Avak, H.; Seedorf, R.; Hofmann, D.; Conradi, T. New methods for fully automated isotope ratio determination from hydrogen at the natural abundance level. **Geoph. Prosp.** v. 28. p. 967-976. 2000.
- [15] Brand, W. A.; Geilmann, H.; Crosson, E. R.; Rella, C. W. Cavity ring-down spectroscopy versus high-temperature conversion isotope ratio mass spectrometry; a case study on δ^2H and $\delta^{18}O$ of pure water samples and alcohol/water mixtures. **Rapid Commun. Mass Spectrom.** v.23. p. 1879-1884. 2009.
- [16] Burgoyne, T. W.; Hieftje, G. M.; Hites, R. A. The design and performance of a plasma source mass spectrograph. **J. Am. Soc. Mass Spectrom.** v. 8. p. 307-318. 1997.
- [17] Chesson, L. A.; Bowen, G. J.; Ehleringer, J. R. 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.** v. 24. p. 3205-3213. 2010.
- [18] Chacko, T.; Cole, D. R.; Horita, J. Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon fractionation factors applicable to geologic systems. **Rev. Miner. Geochem.** v. 43. p. 1-81. 2001.
- [19] Clark, I.; Fritz, P. **Environmental Isotopes in Hydrology**. 2. ed. New York: Lewis Press, 1997.
- [20] Cohn, M.; Urey, H. C. Oxygen exchange reactions of organic compounds and water. **J. Am. Chem. Soc.** v. 60. p. 679. 1938.
- [21] Coplen, T. B.; Kendall, C.; Hopple, J. Comparison of stable references sample. **Nature**. v. 302. p. 236-238. 1983.
- [22] Coplen, T. B. Normalization of Oxygen and Hydrogen Isotope Data. **Chem. Geol. (Isotop. Geosci. Sect.)** v. 72. p. 293. 1988.
- [23] Coplen, T. B.; Wildman, J. D.; Chen, J. Improvements in the Gaseous Hydrogen-Water Equilibration Technique for Hydrogen Isotope Ratio Analysis. **Anal. Chem.** v. 63. p. 910. 1991.
- [24] Craig, H.; Gordon, L. I.; Horibe, Y. Isotope exchange effects in the evaporation of water: I. Low-temperature experimental results. **J. Geophys. Res.** v. 68. p. 5079-5087. 1963

- [25] Craig, H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for massspectrometric analysis of carbon dioxide. **Geochim. Cosmochim. Acta** v. 12. p. 133. 1957.
- [26] Craig, H. Isotope variations in meteoric waters. **Science**. v. 133. p. 1702-1703. 1961.
- [27] Craig, H.; Gordon, L. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: **Symposium on marine geochemistry**. n. 3. p. 277. ed. OCC Publ, 1965.
- [28] Dansgaard, W. Stable isotopic in Precipitation. **Tellus**, v. 16, p. 436-468. 1964.
- [29] Dansgaard, W. **The isotopic composition of natural waters**. v 165. p. 1-120. New York: Meed on Gronland, 1961.
- [30] Duckworth, H. E. **Mass Spectroscopy**. 1 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1958.
- [31] Dempster, A. J. A new Method of Positive Ray Analysis. **Phys. Rev.** v. 11. p. 316-325. 1918.
- [32] Driesner, T. The effect of pressure on deuterium-hydrogen fractionation in high-temperature water. **Science**. v. 277. p. 791-794. 1997.
- [33] Ehhalt, D.; Knott, K. Kinetische isotopentrennung bei der verdampfung von wasser. **Tellus**. v. 17. n. 389-397. 1965.
- [34] Epstein, S.; Mayeda, T. Variation of ^{18}O content of waters from natural sources. **Geochimica e Cosmochimica Acts**. v. 4. p. 213-224. 1953.
- [35] Faure, G. **Principles of isotopic geology**. New York: John Willey and Sons Incorporated, 1986.
- [36] Fowles, G. R. **Introduction to Modern Optics**. 2 ed. Dover, 1989.
- [37] Groot, P. A. **Handbook of stable isotope analytical techniques**. v 2. Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [38] Gröning, M.; Graeber, S.; Bhattacharya, S. K.; van Duren, M.; Andreescu L. Third interlaboratory comparison exercise for δD and $\delta^{18}\text{O}$ analysis of water samples (WICO2002-Part 1). **IAEA Report**. Vienna, v. 43. 2003.
- [39] Gehre, M.; Höfling, R.; Kowski, P. Sample Preparation Device for Quantitative Hydrogen Isotope Analysis Using Chromium Metal. **Anal. Chem.** v. 68. p. 4414. 1996.
- [40] Gonfiantini, R. Environmental isotopes in Lake Studies. In: Fritz, P.; Fontes, J. C. (Org.) **Handbook of Environmental Isotope Geochemistry**. v. 2. Amsterdam: Elsevier, 1986.

- [41] Godoy, J. M.; Godoy, M. L. D. P.; Neto, A. Direct determination of $\delta(D)$ and $\delta(^{18}O)$ in water samples using cavity ring down spectrometry: Application to bottled mineral water. **Journal of Geochemical Exploration**. v. 119-120. p. 1-5. 2012.
- [42] Halsted, R. E.; Nier, A. O. Gas flow through the mass spectrometer viscous leak. **Rev. Sci. Instrum.** v. 21. p. 1019-1021. 1950.
- [43] Hecht, E. **Optics**. 4 ed. Addison Wesley, 2002.
- [44] Herzog, R. Ionen- und elektronenoptische Zylinderlinsen und Prismen. I. **Z. Phys.** v. 89. p. 447-473. 1934.
- [45] Herzberg, G. **Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules**. 2. ed. New York: Van Nostrand, 1950.
- [46] Hoefs, J. **Stable isotope geochemistry**. 6. ed. Berlin: Springer, 2009.
- [47] Hoffmann, E.; Stroobant, V. **Mass spectrometry: principles and applications**. 3 ed. England: John Wiley, 2007.
- [48] Honig, R. E. Gas flow in the mass spectrometer. **J. Appl. Phys.** v. 16. p. 646-654. 1945.
- [49] Horita, J. Hydrogen Isotope Analysis of Natural Waters using H_2 -Water Equilibration Method: A Special Implication to Brines. **Chem. Geol. (Isotop. Geosci. Sect.)** v. 72. p. 89. 1988.
- [50] Horita, J.; Wesolowski, D. J. Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. **Geochim Cosmochim Acta**. v. 58. p. 3425-3437. 1994.
- [51] Horita, J.; Berndt, M. E. Abiogenic methane formation and isotope fractionation under hydrothermal conditions. **Science**. v. 285. p. 1055-1057. 1999.
- [52] Huang, H.; Lehmann, K. K. Long-term stability in continuous wave cavity ringdown spectroscopy experiments. **Appl. Opt.** v. 49. n. 8, p. 1378-1387. 2010.
- [53] Ireland, T. R. Invited Review Article: Recent developments in isotope-ratio mass spectrometry for geochemistry and cosmochemistry. **Rev. Sci. Instrum.** v. 84. p. 1-21. 2013.
- [54] Kerstel, E. R. Th.; Trigt, R. van; Dam, N.; Reuss, J.; Meijer, M. A. J. Simultaneous Determination of the $^2H/^1H$, $^{17}O/^16O$, and $^{18}O/^16O$ Isotope Abundance Ratios in Water by Means of Laser Spectrometry. **Anal. Chem.** v. 71. p. 5297-5303, 1999.
- [55] Kerstel, E.R.T. Isotope Ratio Infrared Spectrometry. In: Groot, P. A. (Org.) **Handbook of stable isotope analytical techniques**. V. 1. Cap. 34. Amsterdam: Elsevier, 2004.
- [56] Kerstel, E.R.T.; Gianfrani, L. Advances in laser-based isotope ratio measurements: selected applications. **Applied Physics B**. v. 92. p. 439-449. 2008.

- [57] Kerstel, E. R. T.; Meijer, H. A. J. Optical Isotope Ratio Measurements in Hydrology. In: Aggarwal, P. K.; Gat, J.; Froehlich, K. (Org.) **Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science**. IAEA Hydrology Section. Dordrecht: Springer, 2005.
- [58] Kerstel, E. R. T.; Iannone, R. Q.; Chenevier, M.; Kassi, S.; Jost, H. J.; Romanini, D. A water isotope (2H , ^{17}O , and ^{18}O) spectrometer based on optical feedback cavity-enhanced absorption for in situ airborne applications. **Appl. Phys. B: Lasers Opt.** v. 85. p. 397-406. 2006.
- [59] Kakiuchi, M.; Matsuo, S. Direct measurements of D/H and $^{18}O/^{16}O$ fractionation factors between vapor and liquid water in the temperature range from 10 to 40°C. **Geochem. J.** v. 13. p. 307-311, 1979.
- [60] Kazahaya, K. **Chemical and isotopic studies on hydrothermal solutions**. Tese de Doutorado, Tokyo Institute of Technology, 1986.
- [61] Kohn, M. J.; Valley, J. W. Obtaining equilibrium oxygen isotope fractionations from rocks: theory and examples. **Contr. Miner. Petrol.** v. 132. p. 209-224. 1998.
- [62] Lippmann, J.; Gröning, M.; Rozanski, K. 2nd interlaboratory comparison for deuterium and oxygen-18 analysis of water samples. **IAEA Report**. Vienna, v. 44. 1999.
- [63] Lehmann, K. K.; Romanini, D. The superposition principle and cavity ringdown spectroscopy. **J. Chem. Phys.** v. 105. n. 23. p. 10263-10277. 1996.
- [64] Majoube, M. Fractionnement en oxygène-18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur. **Chemical Physical.** v. 197. p. 1423-1436. 1971.
- [65] Mcnaught, A.D., Wilkinson, A., **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. 2nd ed. Cambridge: Blackwell Science, 1997.
- [66] McKiney, C. R.; McRae, J. M.; Epstein, S.; Allen, H. A. e Urey, H. C. Improvements in mass spectrometers for the measurements of small differences in isotopes abundance ratios. **Review of Scientific Instruments.** v. 21. p. 724-730. 1950.
- [67] Merlivat, L.; Botter, R.; Nief, G. Fractionnement isotopique au cours de la distillation de l'eau. **J. Chim. Phys.** v. 60. p. 56-59, 1963.
- [68] Mook, W. G.; Vries, J. J. **Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications**, vol. I. International Agency of Atomic Energy. Technical Documents in Hydrology I. v. 2. n. 39. Paris, 2001.
- [69] Nier, A. O. A mass spectrometer for isotope and gas analysis. **Rev. Sci. Instrum.** v. 18. p. 398-411. 1947.
- [70] Nier, A. O. A mass spectrometer for routine isotope abundance measurements. **Rev. Sci. Instrum.** v. 11. p. 212-216. 1940.

- [71] O'Keefe, A.; Deacon, D. A. G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. **Review of Scientific Instruments**. v. 59. p. 2544-2551. 1988.
- [72] Polyakov, V. B.; Horita, J.; Cole, D. R. Pressure effects on the reduced partition function ratio for hydrogen isotopes in water. **Geochim. Cosmochim. Acta**. v. 70. p. 1904-1913. 2006.
- [73] Rennow, M. Gleichgewichts und kinetische trennfaktoren bei der verdunstung von wasser. **Staatsexamensarbeit, Univ. Heidelberg**. 1970.
- [74] Romanini, D.; Lehmann, K. K. Ring-down cavity absorption spectroscopy of the very weak *HCN* overtone bands with six, seven, and eight stretching quanta. **J. Chem. Phys.** v. 99. p.6287. 1993.
- [75] Romanini, D.; Kachanov, A. A.; Sadeghi, N.; Stoeckel, F. CW cavity ring down spectroscopy. **Chemical Physics Letters**. v. 264. p. 316-322. 1997.
- [76] Rozanski, K.; Araguás-Araguás, L.; Gonfiantini, R. Isotopic patterns in modern global precipitation. In: Climate change in continental isotopic records. **Geophys. Monogr.** v. 78. p. 1-36. 1993.
- [77] Rothman, S.; Jacquemart, D.; Barbe, A.; Benner, D. C.; Birk, M.; Brown, L. R.; Carleer, M. R.; Chackerian Jr. C.; Chance, K.; Coudert, L. H.; Dana, V.; Devi, V. M.; Flaud, J. M.; Gamache, R. R.; Goldman, A.; Hartmann, J. M.; Jucks, K. W.; Maki, A. G.; Mandin, J.Y.; Massie, S. T.; Orphal, J.; Perrin, A.; Rinsland, C. P.; Smith, M. A. H.; Tennyson, J.; Tolchenov, R. N.; Toth, R. A.; Auwera, J. Vander.; Varanasi, P.; Wagner, G. J. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database. **Quantum Spectrosc. Radiat. Transf.** v. 96. p. 139-204. 2005.
- [78] Santiago, M. M. F.; Salati, E.; Matsui, E. **Enriquecimento isotópico durante evaporação de água em condições naturais em tanques classe A**. São Paulo: Boletim científico, CENA-USP, 1973.
- [79] Sessions, A. L.; Burgoyne, T. W.; Hayes, J. M. Determination of the H_3^+ factor in Hydrogen Isotope Ratio Monitoring Mass Spectrometry. **Anal. Chem.** v. 73. p. 200-207. 2001.
- [80] Sharp, Z. D. Oxygen isotope geochemistry of the Al_2SiO_5 polymorphs. **Am. J. Sci.** v. 295. p. 1058-1076. 1995.
- [81] Shouakar-Stash, O.; Drimmie, R.; Morrison, J.; Frape, S. K.; Heemskerk, A. R.; Mark, W. A. On-Line D/H analysis for Water, Natural Gas, and Organic Solvents by Manganese Reduction. **Anal. Chem.** v. 72. p. 2664. 2000.

- [82] Stewart, M. K.; Friedman, I. Deuterium fractionation between aqueous salt solutions and water vapor. **J. Geophys. Res.** v. 80. p. 3812-3818, 1975.
- [83] Socki, R. A.; Romanek, C. S.; Gibson, E. K. On-Line Technique for Measuring Stable Oxygen and Hydrogen Isotopes from Microliter Quantities of Water. **Anal. Chem.** v. 71. p. 2250. 1999.
- [84] Sutura, S. P.; Skalak, R. The history of Poiseuille's law. **Annu. Rev. Fluid Mech.** v. 25. p. 1-19, 1993.
- [85] Tobias, H. J., Goodman, K. J., Blacken, C. E., Brenna, J. T. High Precision D/H Measurement from Hydrogen Gas and Water by Continuous-Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry. **Anal. Chem.** v. 67. p. 2486. 1995.
- [86] Zheng, Y. F. Oxygen isotope fractionation in SiO_2 and Al_2SiO_5 polymorphs: effect of crystal structure. **Eur. J. Miner.** v. 5. p. 651-658. 1993.
- [87] Zalicki, P.; Zare, R. N. Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurements. **J. Chem. Phys.** v. 102. p. 2708-2717. 1995.
- [88] West, A. G.; Goldsmith, G. R.; Brooks, P. D.; Dawson, T. E. Discrepancies between isotope ratio infrared spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry for the stable isotope analysis of plant and soil waters. **Rapid Commun. Mass Spectrom.** v. 24. p. 1948-1954. 2010.
- [89] Wieser, M. E.; Brand, W. A. Isotope Ratio Studies Using Mass Spectrometer. **Mass Spectrometer Applications.** p. 1072-1086. 1999.
- [90] Manual Finnigan Gasbench II. **Thermo Electron Corporation.** Bremen, Germany, 2004.
- [91] Vocabulário Internacional de Metrologia Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012). 1ª edição luso-brasileira. Portugal, 2012.
- [92] <http://web.sahra.arizona.edu>. Último acesso em 16/10/2010.