

# DETERMINACION DE NITROGENO Y FOSFORO EN KIWICHA EMPLEANDO ANALISIS POR ACTIVACION EN UN GENERADOR DE NEUTRONES

Rosa Bejarano, Pablo Mendoza y Ricardo Espinosa

*Instituto Peruano de Energía Nuclear, Apt. 1687, Lima, Perú.*

*Recibido 5 de noviembre 1989.*

## RESUMEN

*Se ha aplicado la técnica de AA con neutrones rápidos a la determinación simultánea y no destructiva de N y P en Kiwicha, como una alternativa a las técnicas convencionalmente empleadas de Kjeldahl y Espectrometría visible. Las muestras fueron irradiadas durante 5 minutos en el Generador de Neutrones del IPEN, a un flujo de neutrones rápidos de aproximadamente  $10^9$  n/cm<sup>2</sup>s, luego de un decaimiento de 30 segundos fueron contadas durante 10 minutos en un detector de NaI (TI), tipo pozo, acoplado a un analizador multicanal. La verificación de la exactitud del método se llevó a cabo analizando los materiales de referencia H5 y H8 del OIEA, obteniéndose muy buena correspondencia con los valores certificados. La reproducibilidad del método fue estudiada analizando por replicado patrones puros de N y P. Para el caso del N se evaluaron las interferencias debidas al P-30 y a la reacción O-16 (p, α) N-13, inducida por los protones de retroceso, calculándose los factores de corrección correspondientes. La determinación del P es prácticamente libre de interferencias. En el análisis de 8 muestras de Kiwicha se encontró que el contenido de N total se encuentra en el rango de 1,9 a 2,2% y el contenido de P en el rango de 0,3 a 0,5%.*

## 1. INTRODUCCION

La Kiwicha es uno de los cultivos más antiguos de América lo cultivaron los Aztecas, los Mayas y los Incas. La Kiwicha es conocida en nuestra patria como: Achis, Acchita, Incajotaci y Coimi, crece igual que el maíz, en la Costa, Sierra y Selva.

Entre los componentes mayores de la Kiwicha, se encuentra el N y el P, elementos macronutrientes muy importantes para el hombre. El N en forma de aminoácido, y el P en calidad de fosfato, forma parte de varios compuestos orgánicos, como lecitina, proteínas, ácidos nucleicos, y una serie de sustancias ligadas al metabolismo intermediario de las grasas e hidratos de carbono y a la contracción muscular. La energía que se consume y se desprende durante estas reacciones en parte es proporcionada por las sustancias que tienen un enlace de fosfato

de gran energía. Diversos autores han reportado el empleo del Análisis por activación, empleando neutrones de 14 MeV en un Generador de Neutrones, para el análisis de N y P en diversos materiales [1-6].

El presente trabajo propone un nuevo esquema experimental para el análisis simultáneo de estos elementos, haciendo uso de una irradiación corta y muestra su aplicación al análisis de Kiwicha.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 PATRONES Y MUESTRAS

Las muestras de Kiwicha, de diferente procedencia geográfica, fueron facilitadas por el Instituto Nacional de Nutrición. Se molieron en un molino eléctrico a tamaño de malla  $\approx 0,3$  mm.

Los patrones de N y P fueron preparados a partir de compuestos Merck- pureza analítica. Se preparó 4 patrones para el N y 5 patrones para el P, de diferente concentración para cada elemento. Para el N se mezcló difenilamina con glucosa y para el P se mezcló  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  con glucosa. Las mezclas fueron homogenizadas durante 8 horas en un homogenizador eléctrico marca Willy A. Bachofen (Schweiz).

Las muestras húmedas y los patrones fueron envasados en envases cilíndricos de polietileno de 4 cm de altura y 1,1 cm de diámetro con una capacidad de  $3,1 \text{ cm}^3$ ; el peso promedio de muestras y patrones es de 2,8 gr.

### 2.2 EQUIPAMIENTO

Las muestras y patrones fueron irradiados en un Generador de Neutrones de 14 MeV fabricado por la firma AID (Grenoble-Francia) modelo J-25.

Los neutrones de 14 MeV se producen bombardeando con deuterones, acelerados hasta una energía de 150 KeV, un blanco tritiado de  $7 \text{ cm}^2$  de área activa y 5 Ci de actividad, obteniéndose un flujo neutrónico de aproximadamente  $10^9 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$  en la región adyacente al blanco.

Para las irradiaciones, las muestras y los patrones son enviados a la posición de irradiación, desde el laboratorio de mediciones anexo al generador, mediante un sistema de transferencia neumática fabricado por la firma V.T.T. Technology (Helsinki-Finlandia). El sistema es comandado a través de un microcomputador Rockwell mediante instrucciones BASIC especiales residentes en la memoria.

El sistema de conteo empleado en el presente trabajo se encuentra en el laboratorio de mediciones y está constituido por un detector de NaI (II), tipo pozo, con una eficiencia de 7,2% y una resolución de 50 KeV para el pico de 661 KeV del Cs-137. El detector esta asociado a un analizador multicanal CAMBERRA serie 40 de 4096 canales con una interface a una computadora profesional- 350 de la Digital Equipment Corporation.

El rendimiento neutrónico del generador es monitoreado durante la irradiación mediante un contador  $\text{BF}_3$ .

## 2.3 METODOLOGIA

La determinación de N y P por activación con neutrones de 14 MeV se funda en las reacciones nucleares, cuya características se muestran en la Tabla 1. [7] La determinación del fósforo es prácticamente libre de interferencia. Para la determinación del N existe las siguientes reacciones interferentes  $^{31}\text{P}(n,2n)^{30}\text{P}$  en la que el radionuclido P-30 emite una radiación gamma de 511 KeV y la reacción  $^{16}\text{O}(p, \alpha)^{13}\text{N}$  debida a los protones de retroceso.

Tabla 1: Características de las reacciones nucleares empleadas.

ELEMENTO	REACCION	ABUNDANCIA ISOTOPICAS (%)	PERIODO SEMIDESINTEGRACION (min)	SECCION EFICAZ (mb)	ENERGIA (KeV)
N	$^{14}\text{N}(n,2n)^{13}\text{N}$	99,64	9,96	7	$\beta^+$
P	$^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$	100,00	2,25	1,9	1778,8

El análisis simultáneo de N y P se realiza de la siguiente manera: patrones y muestras se irradian uno a uno por 5 minutos, se dejan decaer 30 segundos y se miden por 10 minutos. Como las muestras y los patrones no son irradiados simultáneamente, las variaciones de flujo durante cada irradiación se corrigen grabando la historia de la irradiación, en la primera mitad de la memoria del multicanal, y empleando un programa que calcula el factor de corrección (FK), tomando en cuenta el período de semidesintegración del radioisótopo producido.

Para evaluar la contribución de la reacción  $^{16}\text{O}(p, \alpha)^{13}\text{N}$  fue necesario determinar el contenido de oxígeno de las muestras y en patrones de glucosa. Esto se efectuó empleando la reacción  $^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$ , con una sección eficaz de 39 mb y un período de semidesintegración del N-16 de 7,13 segundos. Las muestras se irradiaron durante 20 segundos, se dejan decaer 5 segundos y se midieron durante 20 segundos, obteniéndose en promedio 47% de oxígeno en las muestras. El factor de corrección obtenido de los patrones de glucosa es 0,612% N aparente por gramo de oxígeno en la muestra.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

El espectro típico de una muestra de Kiwicha se observa en la Fig. 1. La medición del N se realiza mediante el pico de aniquilación de 511 KeV, producido por la aniquilación de los positrones emitidos por el N-13. Al área de este pico se le resta la contribución del envase, la contribución del envase-matriz debido a los protones de retroceso, la contribución del P-30 y la contribución debida a la humedad de la muestra. El P fue detectado por el fotopico de 1778,8 KeV del Al-28, que no presenta interferencias. Para la cuantificación del N y P, se construyó una curva de calibración para cada elemento (tabla 2 y 3).

Para el estudio de la reproducibilidad del método, en el caso del P se irradió 6 veces el patrón de  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  en las mismas condiciones; se obtuvo una desviación standard rela-

va de 2,11% (tabla 4). Para el caso del N se irradia 6 veces una muestra de Kiwicha en las mismas condiciones; se obtuvo una desviación standard relativa de 2,89% (tabla 5). En ambos casos las reproducibilidad obtenidas son muy aceptables y viene limitadas por la estadística de contaje.

Tabla 2: Datos de la curva de calibración para el N.

CONCENTRACION (% N)	ACTIVIDAD ESPECIFICA (Cuentas/gr. Fk)*
0,964	2,085 ± 0,046
1,760	3,885 ± 0,302
3,331	7,558 ± 0,628
3,846	8,820 ± 1,455

La ecuación de la curva de calibración:

pendiente  $m = 2,2173$

intercepto  $b = 0,0711$

c.c.  $r = 0,9997$

Tabla 3: Datos de la curva de calibración para el P.

CONCENTRACION (%P)	ACTIVIDAD ESPECIFICA (Cuentas/gr. Fk)
0,332	0,674 ± 0,040
0,831	1,553 ± 0,210
1,200	2,275 ± 0,280
1,689	3,028 ± 0,149
2,627	4,696 ± 0,399

La ecuación de la curva de calibración:

pendiente  $m = 1,7458$

Intercepto  $b = 0,1136$

c.c.  $r = 0,9997$

(\*) Fk = factor de flujo

Tabla 4: Reproducibilidad del método para el P

IRRADIACION Nº	ACTIVIDAD ESPECIFICA (Cuentas/gr.Fk)
1	14,894 ± 0,279
2	14,454 ± 0,282
3	15,038 ± 0,333
4	14,196 ± 0,376
5	14,599 ± 0,347
6	14,805 ± 0,327

$$\bar{X} = 14,664$$

$$\sigma_{n-1} = 0,309,$$

$$\frac{\sigma_{n-1}}{\bar{X}} \times 100 = 2,11 \%$$

Tabla 5: Reproducibilidad del método para el N

IRRADIACION Nº	ACTIVIDAD ESPECIFICA (Cuentas/gr.Fk)
1	3,561 ± 0,393
2	3,350 ± 0,040
3	3,390 ± 0,407
4	3,332 ± 0,412
5	3,441 ± 0,388
6	3,285 ± 0,379

La verificación de la exactitud del método se llevó a cabo analizando los materiales de referencia H-5 (Hueso de Animal) y H-8 (Riñon de Caballo) del OIEA. La Tabla 6 muestra los resultados, observándose una excelente concordancia de los valores obtenidos con los certificados.

En la tabla 7 se muestra los resultados obtenidos en la determinación de N en Kiwicha; comparando con los obtenidos por el método de Kjeldahl se observa una buena concordancia de resultados.

$$\bar{X} = 3,393$$

$$\sigma_{n-1} = 0,098,$$

$$\frac{\sigma_{n-1}}{\bar{X}} \times 100 = 2,89 \%$$

Tabla 6: Concentración medidas y certificadas del P en materiales de referencia del OIEA.

MATERIAL DE REFERENCIA	CONCENTRACION DE P (%)	
	MEDIDO *	CERTIFICADO
H-5	10,10 ± 0,30	10,20 ± 0,86
H-8	1,10 ± 0,06	1,12 ± 0,06

\* Resultado promedio de 6 análisis.

Tabla 7: Concentración de N en kiwicha.

MUESTRA Nº	CONCENTRACION DE N EN %	
	Análisis Activación	Método Kjeldahl
1	2,102 ± 0,620	2,080
2	2,000 ± 0,242	1,984
3	2,131 ± 0,476	2,144
4	2,104 ± 0,259	2,128
5	1,973 ± 0,208	2,048
6	2,012 ± 0,408	2,080
7	2,104 ± 0,209	2,096
8	2,051 ± 0,649	2,080

En la tabla 8 se muestra los resultados obtenidos en la determinación del P en la Kiwicha, comparando con los resultados obtenidos por espectrofotometría visible; no se observa una buena concordancia de resultados, podría deberse al bajo flujo neutrónico empleado para el análisis de estas muestras.

Los límites de detección obtenidos, en base a la curva de calibración son los siguientes

[8]: N: 0,08% y P: 0,03% Estos límites de detección son susceptibles de ser mejorados si se trabaja a un mayor flujo neutrónico lo cual redundaría en mayor costo analítico debido a que se reduciría la vida útil del blanco.

Tabla 8: Concentración de P en Kiwicha

MUESTRA Nº	CONCENTRACION DE P EN %	
	Análisis Activación	Espectrofotometría visible
1	0,465 ± 0,134	0,383
2	0,368 ± 0,067	0,428
3	0,338 ± 0,119	0,246
4	0,367 ± 0,052	0,438
5	0,443 ± 0,027	0,492
6	0,482 ± 0,144	0,471
7	0,377 ± 0,040	0,370
8	0,392 ± 0,050	0,370

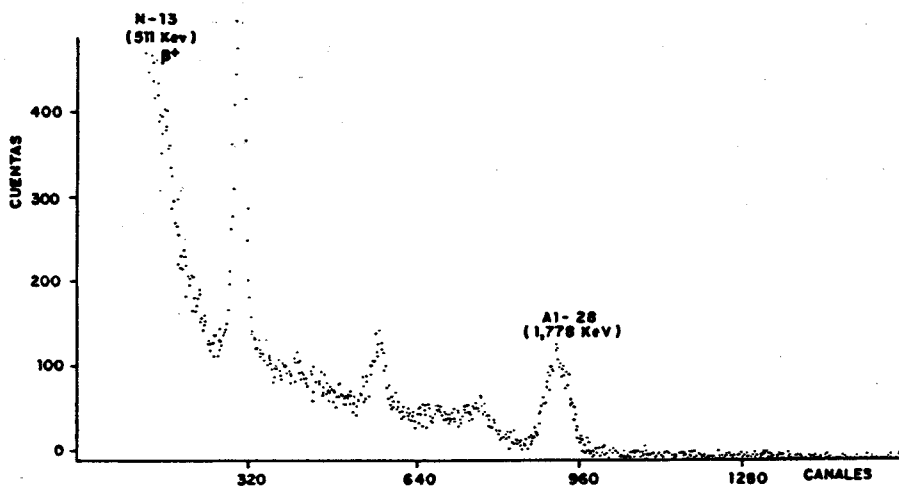


Fig. 1: Espectro Típico de una muestra de Kiwicha.

#### 4. CONCLUSIONES

El método desarrollado permite la determinación simultánea no destructiva del N y P en Kiwicha, empleando un Generador de Neutrones de 14 MeV. El método presenta muy buena reproducibilidad y exactitud, encontrándose libre de errores vinculados con los tratamientos químicos y térmicos, a los cuales se somete la muestra en los métodos convencionales. El método es rápido fácilmente adaptable al análisis rutinario a costos menores.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Dra. Niza Herrera del Instituto Nacional de Nutrición por haber facilitado las muestras de Kiwicha. A la Dra. Nancy Robles del Instituto Nacional de Nutrición, quien gentilmente facilitó las técnicas convencionales de análisis en la determinación de N y P en alimentos. El apoyo de todos los miembros del plantel del Generador de Neutrones del IPEN.

#### REFERENCIAS

- [1] M. WASEK, S. STERLINSKI, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 109/2 (1987) 373-381.
- [2] CH.L. NDIOKWERE AND P. JERABEK, *Analytical Data, Talanta* 30/5 (1983) 377-380.
- [3] YIXIAN MAO, W.D. EHMANN AND W.R. MARKESBERY, *Nuclear Instruments and Methods in Physics, Research B24/25* (1987) 1003-1005.
- [4] CHR. SEGEBADE, *Z. Anal. Chem.* 284 (1977) 23-29.
- [5] R.L. SOTO MORAN, S. SZEGEDI, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 96/2 (1985) 69-78.
- [6] RA. DIAZ, A.Z. NAGY, L. BAKOS, J.C. SORIA, *KFKI* /29 (1979)
- [7] G. ERDTMANN, W. SOYKA, *The Gamma Rays of the Radionuclides*, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- [8] J.C. MILLER AND J.N. MILLER, *Statistics for Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons 1988.



Determinación de nitrógeno y fósforo en kiwicha empleando análisis por activación en un generador de neutrones por Rosa Bejarano, Pablo Mendoza, Ricardo Espinosa se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional.