

**DETERMINACION SIMULTANEA DE NITROGENO  
Y FOSFORO EN CEREALES EMPLEANDO  
ANALISIS POR ACTIVACION CON NEUTRONES  
DE 14 MeV**

**R. Bejarano**

**Instituto Peruano de Energía Nuclear  
Apartado 1687, Lima - Perú.**

## ABSTRACT

*A method using 14 MeV neutron activation analysis was developed for non-destructive simultaneous determination of N and P in cereals.*

*The samples were irradiated 5 min. in a fast neutron flux of approximately  $10^8 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  and counted for 10 min. after 0,5 min decay time.*

*The induced activities were measured using gamma spectrometry with NaI(Tl) well type detector.*

*The accuracy, precision and detection limits obtained are discussed as well as the analytical results for diferents types of cereals.*

## RESUMEN

*Se ha desarrollado un método para el análisis simultáneo de N y P en cereales empleando la técnica de análisis por activación con neutrones de 14 MeV. El método es completamente instrumental no requiriendo tratamiento químico.*

*Las muestras fueron irradiadas durante 5 minutos bajo un flujo de neutrones rápidos de aproximadamente  $10^8 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , decaen por 0,5 minutos y fueron contadas durante 10 minutos.*

*Las actividades inducidas se miden por espectrometría gamma empleando un detector de NaI(Tl) tipo pozo.*

*Se presentan los resultados obtenidos del análisis, de material de referencia y diferentes tipos de cereales. Se discuten la exactitud, precisión y límite de detección del método.*

## INTRODUCCION

Los cereales constituyen desde los milenios, la fuente principal de alimento para el hombre.

Entre los elementos mayoritarios, en la composición química de los cereales se encuentra el nitrógeno, como componente principal de las proteínas, y el fósforo como mineral mayoritario. Estos elementos son

macronutrientes muy importantes en la alimentación para el hombre.

Actualmente el 60% de proteínas que consume el hombre proviene de los cereales /1/.

El fósforo en calidad de fosfato forma parte de varios compuestos orgánicos, como lecitinas, proteínas, ácidos nucleicos, así como una serie de sustancias ligadas con el metabolismo intermediario de las grasas e hidratos de carbono /2/.

Diversos autores han reportado el empleo del análisis por activación con neutrones de 14 MeV, para el análisis de N y P en diversos materiales /3, 8/.

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

## PARTE EXPERIMENTAL

### Patrones y muestras

Las muestras de quinua y maíz, de procedencia huancaína fueron facilitadas por el Instituto Nacional de Desarrollo Agroindustria (INDDA). Las muestras de cañihua, de procedencia puneña, fueron facilitadas por el Laboratorio de Radioisótopos de la Universidad Nacional Agraria. Las muestras de trigo procedentes del Callejón de Huaylas, fueron facilitadas por el Programa de Cereales de la Universidad Nacional Agraria.

Las muestras de cereales fueron molidas en un molino eléctrico a tamaño de malla  $\leq 0,3$  mm.

Los patrones de N y P fueron preparados a partir de compuestos Merck pureza analítica. Se preparó cuatro patrones para cada elemento, de diferente concentración. 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, 1,1 cm de diámetro, con una capacidad de 3,1 cm<sup>3</sup>; el peso promedio de muestras y patrones es de 2,8 g.

## Equipamiento

Las muestras y patrones fueron irradiadas 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 KV, un blanco tritiado de 7 cm<sup>2</sup> de área activa y 5 Ci de actividad, obteniéndose un flujo neutrónico de aproximadamente 10<sup>6</sup> m.cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, 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 una microcomputadora Rockwell mediante instrucciones BASIC especiales residentes en la memoria.

El sistema de contaje empleado en el presente trabajo se encuentra en el laboratorio de mediciones y está constituido por un detector de NaI(Tl), 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 está asociado a un analizador multicanal CAMBERRA serie 40 de 4096 canales con una interfase a una computadora profesional-350 de la Digital Equipment Corporation.

El rendimiento neutrónico del generador es monitoreado durante la irradiación mediante un contador BF3.

## Metodología

La determinación de N y P por activación con neutrones de 14 MeV se basa en las reacciones nucleares, cuya característica se muestra en la tabla 1 /9/. La determinación del P es prácticamente libre de interferencias. Para la determinación del N existe las siguientes reac-

**Tabla 1. Características de las reacciones nucleares empleadas**

Elemento	Reacción	Abundancia Isotópicas (%)	Periodo Semidesintegración (min)	Sección Eficaz (mb)	Energía (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

ciones 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.

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 ( $F_k$ ), tomando en cuenta el periodo 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  $^{16}\text{O}(n,p)^{15}\text{N}$ , con una sección eficaz de 39 mb y un periodo 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 48% de oxígeno en las muestras. El factor de corrección obtenido de los patrones de glucosa es 0,329 %N aparente por gramo de oxígeno en la muestra.

## RESULTADOS Y DISCUSION

El espectro típico de una muestra de cereal se observa en la fig. 1. La medición del N se realiza mediante el pico de aniquilación de 511

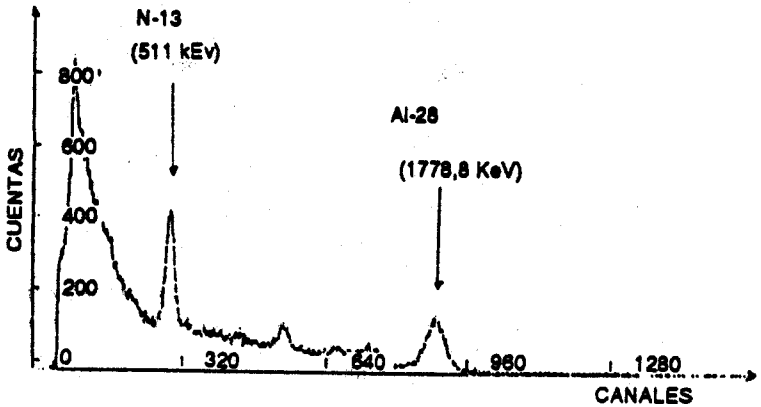


Fig. 1. Espectro típico de una muestra de cereal.

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, se irradió 6 veces una muestra de Kiwicha en las mismas condiciones; se obtuvo una desviación estándar relativa para el N de 2,85% (tabla 4), y para el P de 6,82% (tabla 5). En ambos casos la reproducibilidad obtenidas son aceptables y viene limitada por la estadística de conteo.

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

Concentración (% N)	Actividad Específica (cuentas/g.F <sub>k</sub> ) <sup>+</sup>
0,964	2,148 ± 0,749
1,760	3,935 ± 0,975
3,330	7,352 ± 1,246
3,846	8,245 ± 1,584

La ecuación de la curva de calibración

Pendiente     $m = 2,1333$   
 Intercepto    $b = 0,1399$   
 c.c.             $r = 0,9994$

(+) F<sub>k</sub> = factor de flujo.

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

Concentración (% P)	Actividad Específica (cuentas/g.F <sub>k</sub> ) <sup>+</sup>
0,332	0,706 ± 0,046
0,830	1,708 ± 0,215
1,200	2,358 ± 0,318
2,627	4,897 ± 0,671

La ecuación de la curva de calibración

Pendiente     $m = 1,8118$   
 Intercepto    $b = 0,1574$   
 c.c.             $r = 0,9996$

**Tabla 4. Reproducibilidad del método del N**

Irradiación N <sup>a</sup>	Actividad Específica (cuentas/g.Fk) <sup>+</sup>
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

$$\bar{X} = 3,393$$
$$\sigma_{n-1} = 0,097$$

$$\frac{\sigma_{n-1}}{\bar{X}} \times 100 = 2,85\%$$

**Tabla 5. Reproducibilidad del método del P**

Irradiación N <sup>a</sup>	Actividad Específica (cuentas/g.Fk) <sup>+</sup>
1	1,260 ± 0,054
2	1,117 ± 0,064
3	1,126 ± 0,066
4	1,041 ± 0,066
5	1,223 ± 0,056
6	1,179 ± 0,061



$$\begin{aligned} \bar{X} &= 1,158 \\ \sigma_{n-1} &= 0,079 \\ \frac{\sigma_{n-1}}{\bar{X}} \times 100 &= 6,82\% \end{aligned}$$

La verificación de la exactitud del método se llevo a cabo analizando el material de referencia H-8 (riñon de caballo) del OIEA. La tabla 6

**Tabla 6. Concentración medida y certificada del P en material de referencia del OIEA.**

MATERIAL DE CONCENTRACION DE P (%)		
Material de referencia	Medido*	Certificado
H - 8	1,07 ± 0,31	1,12 ± 0,06

\* Resultado promedio de tres análisis

muestra el resultado, observándose una excelente concordancia del valor obtenido con el certificado.

La tabla 7 muestra los resultados obtenidos en la determinación de N en cereales; comparando con los obtenidos por el método de Kjeldahl se observa una buena concordancia de resultados. ( $r=0,9910$ )

**Tabla 7. Concentración de N en cereales**

MUESTRAS	CONCENTRACION DE N (%)	
	Análisis por activación	Método Kjeldahl
Cañihua	1,738 ± 0,126	1,856 ± 0,926
Trigo	1,583 ± 0,286	1,595 ± 0,792
Maíz	2,338 ± 0,355	2,326 ± 1,155
Quinoa	1,306 ± 0,087	1,393 ± 0,690

En la tabla 8 se muestra los resultados obtenidos en la determinación de P en cereales, comparando con los resultados obtenidos por espectrofotometría visible; se observa también una muy buena concordancia de resultados. ( $r=0,9995$ )

**Tabla 8. Concentración de P en cereales**

MUESTRAS	CONCENTRACION DE N (%)	
	Análisis por activación	Método Kjeldahl
Cañihua	1,386 ± 0,087	1,300 ± 0,322
Trigo	0,128 ± 0,045	0,105 ± 0,027
Maíz	0,244 ± 0,069	0,230 ± 0,057
Quinoa	0,451 ± 0,038	0,449 ± 0,109

Los límites de detección obtenidos, en base a la curva de calibración son los siguientes /10/: N:0,275% y P:0,091%. 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.

## CONCLUSIONES

El método desarrollado permite la determinación simultánea no destructiva del N y P en cereales, empleando un Generador de Neutrones de 14 MeV. El método presenta una buena reproducibilidad y muy buena 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

La autora desea agradecer a la Dra. Teresa Coquela del Instituto Nacional de Desarrollo Agroindustrial por haber facilitado las muestras de quinua y maíz. Al Lic. José Bringas del Laboratorio de Radioisótopos de la Universidad Nacional Agraria por haber facilitado las muestras de cañihua. A la Lic. María Basurto del Programa de Cereales de la Universidad Nacional Agraria por haber facilitado las muestras de trigo. 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. Al Lic. Ricardo Espinosa y Pablo Mendoza del Instituto Peruano de Energía Nuclear por el apoyo incondicional en la realización de la presente investigación.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Primo Yufera, Química Agrícola III Alimentos ZAIROS 13, sección I. Tecnología de los Productos Alimenticios (4), Ed. Alhambra. 1984.
- [2] George L. Clark. Enciclopedia de Química. Ed. Omega S.A. Casanova 220 Barcelona. 1961.
- [3] M. Wasek, S. Sterlinski, Journal of Radicanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 109/2(1987) 373-381.
- [4] Ch. L. Ndiokwere and P. Jerabek, Analytical Data, Talanta 30/5(1983) 377-380.
- [5] Yixian Mao, W. D. Ehmann and W. R. Marquesbery, Nuclear Instruments and Methods in Physics, Research B24/25(1987) 1003-1005
- [6] Chr. Segebade, Z. Anal. Chem. 284 (1977) 23-29
- [7] R. A. Díaz, A. Z. Nagy, L. Bakos, J. C. Soria, KFKI/29 (1979)
- [8] R. Bejarano, P. Mendoza y R. Espinosa, Informe Nuclear, 6/1 (1990) 45-52.
- [9] G. Erdtmann, W. Soyka, The Gamma Rays of the Radionuclides, Verlag Chemie, Winheim 1979.
- [10] J. C. Miller and J. N. Miller, Statistics for Analytical Chemistry, John Wiley & Sons 1988.