

Aplicación de la técnica analítica de activación neutrónica en el análisis multielemental de la hoja de coca

Blanca Torres btorres@ipen.gob.pe, Patricia Bedregal pbedregal@ipen.gob.pe, Pablo Mendoza pmendoza@ipen.gob.pe, Marco Ubillus mubillus@ipen.gob.pe

Departamento de Química, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Apartado 1146, 41 Lima, Perú

Resumen

El análisis por activación neutrónica basado en el método k sub-cero (k_0 - NAA) ha sido utilizado para cuantificar veintiséis elementos mayores, menores y traza en muestras de hojas de coca en polvo procedentes de diferentes regiones del Perú. Las muestras fueron irradiadas en el reactor RP-10 del Centro Nuclear RACSO, utilizando el sistema neumático de transferencia de muestras, para cuantificar elementos de período de semidesintegración corto y la posición A-9 de la grilla del núcleo del reactor, para la determinación de elementos de período de semidesintegración intermedio y largo. Con la finalidad de asegurar la calidad de los resultados obtenidos, se analizaron simultáneamente dos materiales de referencia certificados: IAEA 336, elementos menores y traza en líquen e IAEA V-10, elementos traza en heno en polvo. Los resultados obtenidos han mostrado buena concordancia con los reportados en el certificado, verificándose las bondades de la técnica para este tipo de matriz, como son: sensibilidad, precisión y veracidad.

Abstract

Neutron activation analysis, based k -subzero method (k_0 - NAA), has been used to quantify twenty six major, minor, and trace elements in coca leaves powder from different regions of Peru. Samples were irradiated at the nuclear research reactor of 10 MW in the Nuclear Centre RACSO, using the pneumatic system to quantified short lived radionuclides and a core position A-9 to determined intermediate and long lived radionuclides. For quality assessment, two standard reference materials were analyzed simultaneously: IAEA 336, trace and minor elements in lichen and IAEA V-10, trace element in hay powder. The results obtained have shown a good agreement with the reported in the certified, confirming the goodness of the technique for this type of matrix, such as; sensitivity, precision and trueness.

1 Introducción

La hoja de coca ha jugado un rol importante en la vida de los nativos de América del Sur por cientos de años. Su uso masticatorio o chacchado persiste hoy en día en muchas partes de los Andes y la cuenca amazónica donde sirve como medicina y estimulante suave entre los indígenas y habitantes rurales. La especie comercial eritroxilom-coca Lamarck, es la más importante [1].

Gran parte de los trabajos realizados en la caracterización química de la hoja de coca, han estado orientados a la extracción de los alcaloides, vitaminas, cenizas, humedad, nutrientes, etc., reportándose valores de concentración de elementos como calcio, magnesio, sodio, aluminio, bario, hierro, estroncio, boro, cobre, zinc, manganeso y cromo [2,3].

Existen muchas técnicas analíticas que pueden dar información sobre el contenido de

los elementos mayores, menores y traza en la hoja de coca, como la espectrometría de absorción atómica (AAS), el acoplamiento de plasma inducido (OES-ICP/ ICP-MS), etc. Sin embargo, la técnica analítica nuclear de activación neutrónica instrumental (INAA), por sus ventajas ya conocidas como su alta sensibilidad y exactitud, además de no ser destructiva y su capacidad para realizar determinaciones simultáneas de gran parte de los elementos de la tabla periódica, brinda la posibilidad de su aplicación en el análisis de matrices vegetales, como la hoja de coca.

En este reporte se presenta el método analítico desarrollado para la determinación cuantitativa de treinta elementos químicos en la hoja de coca, veintiséis de ellos, analizados utilizando el análisis por activación neutrónica instrumental, basada en el método del k sub-cero y el resto de elementos, mediante la técnica complementaria de espectrometría de absorción atómica.

2 Experimental

Se utilizó sodio como comparador, el cual se preparó depositando 50 μL de una solución de 10000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, en un disco de papel filtro y después de secarse, se llevó a una prensa hidráulica para darle la forma de pastilla. Ésta se colocó dentro de una bolsa pequeña de polietileno y luego se codificó.

Aproximadamente 300 mg de muestra se utilizó para preparar pastillas, con la misma geometría que el comprador de sodio.

Las muestras y comparadores fueron puestos alternadamente dentro de cápsulas de

irradiación, para ser sometidas a un flujo de neutrones en el reactor de 10 MW del Centro Nuclear RACSO. Después de un período de decaimiento apropiado, muestras y comparadores se midieron en un sistema de espectrometría gamma utilizando un detector de germanio hiperpuro (HPGe). La evaluación de los espectros se realizó utilizando el programa Genius 2K, y el cálculo de concentración de los elementos se efectuó mediante software desarrollado en el laboratorio.

Tabla 1. Resultados obtenidos en las muestras de hoja de coca, $\text{mg}/\text{kg} \pm \text{IC}$ (95% aprox.), (n=3).

Elem	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7	Muestra 8	Muestra 9
Al	265.7±3.6	98.3±4.8	689±64	814±70	131.0±10.2	388±12	100.0±8.0	769±23	314±12
As*	64±13	75±32	16±10	934±140	85±30	170.0±5.0	67±13	198±38	38.0±4.0
Ba	19.4±0.9	3.12±0.42	8.3±1.1	19.5±1.7	21.40±0.80	9.21±2.1	18.2±1.8	31.7±6.1	50.7±8.0
Ca	8070±610	7710±440	7800±710	6590±320	7100±1700	9020±520	7800±600	1523±660	9090±560
Cd*	ND,LD 1.5	ND,LD 1.5	ND,LD 1.5	ND,LD 1.5	ND,LD 1.5	ND,LD 1.5	ND,LD 1.5	ND,LD 1.5	ND,LD 1.5
Ce	0.370±0.060	0.16±0.020	1.27±0.23	1.28±0.78	0.190±0.030	0.53±0.19		1.08±0.11	0.580±0.040
Co	0.15±0.010	0.079±0.003	0.156±0.001	0.20±0.020	0.035±0.008	0.098±0.007	0.065±0.002	0.253±0.052	0.077±0.011
Cl	1152±71	3050±120	2290±280	1716±87	1770±210	1500±20	842±46	4600±230	1438±77
Cr	1.40±0.20	0.450±0.080	2.38±0.15	3.50±0.70	2.10±0.90	3.16±0.92	1.90±0.70	4.6±1.1	1.30±0.70
Cs	0.031±0.002	0.072±0.002	0.074±0.005	0.208±0.003	0.024±0.002	0.070±0.001	0.062±0.002	0.110±0.030	0.052±0.007
Cu	9.7±2.6	9.55±0.24	7.87±0.10	12.91±0.72	10.33±0.34	10.39±0.42	11.3±2.0	10.45±0.50	9.07±0.18
Eu	0.005±0.001	0.003±0.001	0.013±0.002	0.017±0.004	0.190±0.030	0.008±0.001	0.004±0.001	0.017±0.003	0.009±0.001
Fe	211±73	95.4±6.2	283±13	630±150	93.4±6.2	222±19	131±11	530±140	170±30
Hf	0.020±0.010	0.030±0.010	0.24±0.12	0.113±0.056	0.029±0.007	0.050±0.010	ND,LD 0.02	0.089±0.027	0.060±0.010
Hg	0.014±0.003	0.022±0.008	0.015±0.006	0.031±0.007	0.033±0.009	0.020±0.004	0.031±0.004	0.029±0.015	0.020±0.011
K	10820±340	9900±1200	11940±1050	9860±580	11230±680	8210±440	12290±590	10600±570	10220±350
Mg	1890±56	1480±130	1520±40	2060±190	1484±73	1400±62	2770±190	4727±87	1600±100
Mn	87.2±5.0	59.2±1.0	52.3±6.8	60.6±3.6	48.3±2.1	52.5±1.1	65.6±3.4	48.5±3.9	59.2±3.2
Na	33.0±7.0	14.23±0.58	27.4±4.3	57.1±1.4	27±10	62.2±7.3	18.8	153±35	67.4±12
Pb*	ND, LD 5.0	ND, LD 5.0	ND, LD 5.0	ND, LD 5.0	ND, LD 5.0	ND, LD 5.0	ND, LD 5.0	ND, LD 5.0	ND, LD 5.0
Rb	9.80±0.80	22.7±1.4	34.9±2.6	30.0±1.0	26.8±2.0	22.3±2.2	11.7±1.7	5.30±0.80	36.2±6.3
Sb	0.0139±0.003	0.006±0.0007	ND,LD 0.005	ND, LD 0.005	0.007±0.001	0.014±0.003	0.011±0.002	0.024±0.006	ND,LD 0.005
Sc	0.053±0.009	0.028±0.001	0.108±0.005	0.18±0.01	0.021±0.003	0.066±0.005	0.025±0.002	0.20±0.004	0.054±0.007
Se	0.023±0.001	0.083±0.008	0.071±0.003	0.065±0.012	0.022	0.212±0.033	ND,LD 0.050	0.079±0.003	0.071±0.003
Sm	ND, LD 0.010	ND, LD 0.010	ND,LD 0.010	ND, LD 0.010	ND,LD 0.010	ND,LD 0.010	ND,LD 0.010	0.123±0.010	ND,LD 0.010
Sr	43.9±3.1	20.70±0.50	12.4±1.5	55.3±3.3	43.9±3.1	44.6±6.1	25.6±2.4	60.7±4.7	64±11
Th	0.046±0.009	0.020±0.003	0.26±0.070	0.18±0.070	0.03±0.01	0.054±0.012	0.027±0.007	0.152±0.004	0.052±0.012
V	0.45±0.04	ND, LD 0.10	0.57±0.07	1.32±0.20	0.22±0.030	0.49±0.03	0.24±0.09	1.49±0.20	0.26±0.14
Yb	ND, LD 0.006	ND, LD 0.006	ND,LD 0.006	0.035±0.012	ND,LD 0.006	ND,LD 0.006	ND,LD 0.006	0.048±0.007	ND,LD 0.006
Zn	24.3±1.20	21.4±1.1	19.0±1.3	24.0±1.50	26.0±1.1	23.50±0.90	25.7±1.2	27.6±1.5	26.6±5.3

*: Resultados en $\mu\text{g}/\text{kg}$ E: Elemento analizado utilizando la técnica analítica de espectrometría de absorción atómica.

2.1 Determinación de radionucleidos de período de semidesintegración corto

Muestras y comparadores se acondicionaron en cápsulas de polietileno para ser irradiados durante 600 s a una potencia del reactor de 0.32 MW y con un flujo de $2 \times 10^{11} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ empleando el sistema neumático rabbit. Después de 600 s de decaimiento, muestras y comparadores se midieron en el detector de Germanio (HP) de 15 % de eficiencia a una

distancia de 57.7 mm por un tiempo de 600 s. Bajo este esquema se determinaron: Al, Ca, Cl, K, Mg, Mn, Na y V.

2.2 Determinación de radionucleidos de período de semidesintegración intermedio y largo

Un segundo grupo de muestras y comparadores fueron colocados

alternadamente dentro de canes de aluminio de irradiación y colocados en las posiciones A9-2x y A9-3x de la grilla del núcleo del reactor nuclear, para ser irradiados durante 6 horas a una potencia de 10 MW y un flujo de 4×10^{13} n.cm⁻².s⁻¹. Después de 25 días de decaimiento se midieron las muestras en el sistema de espectrometría gamma utilizando un detector de Germanio (HP) de 70 % de eficiencia, a una distancia de 12.5 mm durante 30000 s para la determinación de los elementos: Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Hg, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sr, Th, Yb, Zn.

3 Resultados y Conclusiones

En la tabla 1 se muestran los resultados de las 9 muestras, analizadas por triplicado y expresados en base seca.

Las concentraciones obtenidas cubren rangos amplios, desde 1% como el Ca y K hasta partes por billón como en el caso del Eu, Hf, Hg, Sb, Sc, Se, Th, Yb, comprobándose el amplio rango de trabajo y la sensibilidad de la técnica y método utilizados.

Tabla 2. Evaluación de los resultados obtenidos (mg/kg) con los valores dados en el material de referencia certificado IAEA 336, trace and minor elements in lichen.

Elem.	QUIM ± IC	IAEA 336±IC	Z - score
Al**	612 ± 67	680± 220	-0.31
As	0.061 ± 0.011	0.057± 0.004	1.0
Ba	6.10 ± 1.5	6.4 ± 2.2	- 0.1
Cd	0.087 ± 0.016	0.117± 0.034	- 0.97
Ce	1.08 ± 0.05	1.28 ± 0.34	- 0.6
Co	0.251 ± 0.003	0.29 ± 0.10	0.4
Cl**	1590 ± 170	1900 ± 600	-0.5
Cr**	1.80 ± 0.30	1.06 ± 0.34	2.2
Cs	0.092 ± 0.006	0.110 ± 0.026	0.7
Cu	10.10 ± 0.52	9.65 ± 0.38	1.2
Eu**	0.018 ± 0.002	0.023 ± 0.008	- 0.6
Fe	375 ± 231	430 ± 100	- 0.6
Hg	0.126 ± 0.026	0.20 ± 0.08	- 0.92
K	1570 ± 160	1840 ± 400	- 0.7
Mg	53.9 ± 6.9	63 ± 14	- 0.6
Na	274 ± 52	320 ± 80	- 0.6
Pb	2.08 ± 0.30	2.38 ± 0.11	- 2.7
Rb**	1.45 ± 0.23	1.76 ± 0.44	- 0.7
Sb	0.057 ± 0.010	0.073 ± 0.020	- 0.8
Sc**	0.15 ± 0.01	0.17 ± 0.04	- 0.5
Sm	0.106	0.106 ± 0.028	0.0
Sr	9.1 ± 1.0	9.3 ± 2.2	0.1
Th	0.12 ± 0.02	0.14 ± 0.04	- 0.5
Yb**	0.031 ± 0.002	0.037 ± 0.24	- 0.02
Zn	28.4 ± 1.2	30.4 ± 6.8	- 0.3

** : Resultados informativos

E: Resultados emitidos por Absorción Atómica; Material de referencia CRM 281, Rye Grass

Z-score: Evaluación del método

En las tablas 2 y 3 se presentan los resultados obtenidos en los materiales de referencia IAEA 336 Lichen, trace and minor elements [4] e IAEA V-10 trace elements in Hay powder [5], utilizados para evaluar la exactitud y precisión del método.

La exactitud del método se ha evaluado utilizando el valor del z score [6], cuyo criterio establece que los resultados de cada elemento con un z score ≤ 2 , se consideran satisfactorios. Los 43 elementos analizados mediante AANI cumplen con dicho criterio, a excepción del Ca en el material de referencia V-10. La precisión de los resultados es satisfactoria obteniéndose un coeficiente de variación menor del 12 % a un 95 % de nivel de confianza en todos los elementos [7].

Tabla 3. Evaluación de los resultados obtenidos (mg/kg) en el laboratorio con los valores dados en el MRC IAEA V- 10 trace elements in Hay Powder.

Elem.	QUIM±IC	IAEAV-10±IC	Z-score
Al**	51.5 ± 20.7	47 ± 57	0.08
Ba	4.8 ± 0.9	6 ± 3	- 0.4
Ca	17200 ± 2900	21600 ± 1200	- 3.6
Cd	0.035 ± 0.003	0.03 ± 0.03	0.2
Co	0.14 ± 0.03	0.13 ± 0.03	0.3
Cr	5.75 ± 0.25	6.5 ± 1.5	- 0.5
Cu	9.50 ± 0.24	9.4 ± 0.9	0.1
Cs**	0.015 ± 0.001	0.017 ± 0.003	- 0.7
Eu**	0.0019 ± 0.0003	0.0024 ± 0.0009	- 0.6
Fe	169 ± 15	186 ± 13	- 1.3
Hg	0.018 ± 0.008	0.013 ± 0.007	0.7
K**	18040 ± 550	21000 ± 2900	1.0
Mg	1160 ± 11	1360 ± 120	- 1.7
Mn**	41.8 ± 4.0	47 ± 7	- 0.7
Na**	403 ± 25	500 ± 130	- 0.7
Pb	1.47 ± 0.15	1.6 ± 1.1	- 0.1
Rb	6.4 ± 0.7	7.6 ± 0.5	- 2.4
Sb**	0.017 ± 0.003	0.019 ± 0.002	- 1.0
Sc	0.013 ± 0.003	0.014 ± 0.003	- 0.3
Sr	38.8 ± 2.2	40 ± 7	- 0.2
Se**	0.034	0.022 ± 0.011	1.1
Zn	21.7 ± 0.3	24 ± 2	- 1.1

** : Resultados informativos

E: Resultados emitidos por AAS

Z score: Evaluación del método

Se ha demostrado que el método establecido para el análisis multielemental en hojas de coca mediante la técnica analítica de activación neutrónica, basada en el método *k subcero* da resultados confiables.

4 Bibliografía

- [1] La hoja de coca. [Serie en Internet]
Disponible en:
http://washentela.iespana.es/la_hoja_de_coca.htm
- [2] Ramos-Aliaga Roger. Trabajos experimentales publicados sobre enzima, vitamina, bioquímica y fisiología de la cocaína, hoja de coca, coqueo, metabolismo de otras drogas y sobre bioquímica nutricional. 1 ed. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima: Perú; 2000.
- [3] Ramos-Aliaga Roger. Coca, cocaína y coqueo (I) y valor biológico de la dieta en el Perú (II) y otros temas experimentales (III). 1 ed. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima: Perú; 2005.
- [4] Heller-Zeisler SF, Zeisler R, Parr MR, Radecki Z, Burns KI, De Regge P. Intercomparison Run for the determination of Trace and Minor elements in Lichen Material IAEA-336 NHARES-3 (IAEA/AL/79) Vienna: Austria; June 1999.
- [5] Psonicky L, Hanna AN. Report on the intercomparison V-10 of the determination of trace element in Hay powder IAEA/RL/123, IAEA, Vienna: Austria; 1985.
- [6] Guide 43-1 Proficiency testing by interlaboratory comparison ISO/IEC/POCOSA/1992 INDECOPI, 2nd Edición 1997.
- [7] Nomura DH, Mateus SF, Saiki M, Bode P. Characterization of inorganic components in plastic materials. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2000; 244: 61-65.