UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

SECCION DE POST-GRADO Y 2DA. ESPECIALIZACION PROFESIONAL

DETERMINACION SIMULTANEA DE NITROGENO Y FOSFORO EN CEREALES EMPLEANDO ANALISIS POR ACTIVACION CON NEUTRONES RAPIDOS

T E S I S

PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS MENCION EN QUIMICA

ROSA ELENA BEJARANO PINTO

LIMA-PERU

1990

IPEN - T015

UNIVERSIDAD

TESIS DE MAESTRIA EN CIENCIAS, MENCION QUIMICA

AUTOR ROSA ELENA BENARAND PINTO

APROBADO CON DISTINCION

MIEMBROS DEL JURADO

JAVIER VERASTEGUI L.

FAVIO TENORIO DE LA CRUZ

LUCIA POZZI-ESCOT DE HEROLD

27 DICIEMBRE 1990

ESCUELA

Nº 2 408

PARA: "EL INSTITUTO PERUANO DE ENERGIA NUCLEAR."

EN AGRADECIMIENTO A SU VALIOSO APOYO EN LA REALIZACION DE LA PRESENTE INVESTIGACION.

LIMA 25 DE ENERO DE 1991

Rosa E. Bejarano P.

A JOSE MARIO Y CARMEN JULIA,

MIS QUERIDOS PADRES.

A JOSE ALBERTO, CARMEN
ELIZABETH, ANA MARIA,
CARLOS ENRIQUE, NANCY
ESTELA Y HECTOR MARIO,
MIS QUERIDOS HERMANOS.

A ANA CLAUDIA, GIANNINA
LISSETTE Y HECTOR MANUEL,
MIS ENGREIDOS SOBRINOS.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi sincero agradecimiento al Dr. Javier Verástegui, Asesor de esta tesis, por su constante dedicación y valiosas enseñanzas brindadas.

Al Ms.Sc. Favio Tenorio, Asesor de esta tesis, por sus valiosas enseñanzas y constante dedicación.

Al Lic. Ricardo Espinosa, por su valiosa dedicación y apoyo brindado en la realización de la presente investigación.

A la Lic. Bertha López de Ortiz, por sus valiosas sugerencias e incentivos brindados en el desarrollo del tema.

A la Dra. Teresa Coquela del Instituto Nacional de Desarrollo Agroindustrial por haber facilitado las muestras de kiwicha, maíz y quinua.

Al Lic. José Bringas de la Universidad Nacional Agraria por haber facilitado las muestras de cañihua.

A la Lic. María Basurto de la Universidad Nacional Agraria por haber facilitado las muestras de trigo.

A la Dra. Nancy Robles del Instituto Nacional de Nutrición por haber facilitado las técnicas convencionales de análisis de N y P en cereales.

A la Sra. Pilar Pérez de Cárdenas, por haber apoyado en el mecanografiado, así como en la impresión de esta tesis.

A mis compañeros del Instituto Peruano de Energía Nuclear, de la Gerencia de Reactores, por haber facilitado las irradiaciones necesarias en el reactor RP-10; y en especial los de la Gerencia de Investigación y Desarrollo por haberme alentado en todo momento para llegar a feliz término la presente tesis.

A los Profesores, Colegas y Alumnos de la Universidad Nacional de Ingeniería, por haberme apoyado, alentado y exigido.

Al Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN), quien ha patrocinado la presente investigación.

RESUMEN

En esta tesis se ha aplicado la técnica de Análisis por Activación con neutrones rápidos a la determinación simultánea no destructiva de Nitrógeno y Fósforo en Cereales, como una alternativa a la técnicas convencionales de Análisis como son: Método de Kjeldahl para el Nitrógeno y el Método Espectrofotométrico para el Fósforo.

Las muestras de cereales fueron irradiadas durante 5 minutos en el Generador de Neutrones del IPEN, bajo un flujo de neutrones rápidos aproximadamente de $10^9 n.cm^{-2}.s^{-1}$, se las dejó decaer por 30 segundos y fueron contadas durante 10 minutos en un detector de NaI (Tl), tipo pozo, acoplado a un analizador multicanal.

La verificación de la exactitud del método se llevó a cabo analizando el material de referencia H-8 del OIEA, obteniéndose muy buena correspondencia con el valor del certificado.

La reproducibilidad del método fue estudiada analizando por replicado una muestra de kiwicha.

Los cereales analizados fueron: quinua, maíz, trigo y cañihua.

INDICE GENERAL

PAG.

Indice de tablas

Indice de figuras

INTRODUCCION

I.- GENERALIDADES 1

I.1. Química del Nitrógeno y del Fósforo 1

I.1.1. Química del Nitrógeno 1

I.1.2. Química del Fósforo 2

I.2. El Nitrógeno y el Fósforo como elementos nutrientes 3

I.2.1. El Nitrógeno como elemento nutriente 3

I.2.2. El Fósforo como elemento nutriente 6

I.3. Descripción de los Cereales 12

I.3.1. Estructura del grano del cereal 13

I.3.2. Composición química de los granos de los cereales 15

I.3.2.1. Hidratos de carbono 15

I.3.2.2. Proteínas 16

I.3.2.3. Lípidos 17

I.3.2.4. Constituyentes menores 19

I.4. Métodos Convencionales de análisis en la determinación de N y P en cereales 20

I.5. Ventajas y limitaciones de los métodos convencionales de análisis de Nitrógeno y Fósforo 22

II.- ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA 25

II.1. Fundamento 25

II.2. Ecuación General de Activación 26

II.3. Métodos de Análisis por Activación 30

PAG.

II.3.1. Fuentes de Neutrones 30

II.3.2. Detección y Medida de la Actividad 33

II.3.3. Métodos de Cuantificación 38

II.3.3.1. Método de Evaluación de Areas 38

II.3.3.2. Métodos de Cuantificación en Análisis por Activación 40

II.3.3.3. Etapas del Análisis por Activación 43

II.4. Análisis por Activación del Nitrógeno y Fósforo 45

III. PARTE EXPERIMENTAL 50

III.1. Equipos y materiales 50

III.1.1. Generador de Neutrones 50

III.1.2. Equipos de detección y medida 52

III.1.3. Reactivos utilizados 52

III.2. Procedimiento 53

III.2.1. Calibración en energía del Sistema de Medición 53 53

III.2.2. Determinación de las condiciones de irradiación, decaimiento y contaje 54

III.2.3. Preparación de patrones de nitrógeno y fósforo 57

III.2.4. Patrones para el estudio de interferencias 57

III.2.5. Preparación de muestras 59

III.3. Análisis de patrones y muestras 61

III.3.1. Evaluación de espectros y cálculo de concentración 62

PAG.

III.4. Análisis de los elementos que interfieren en la determinación simultánea de N y P 64

III.4.1. Análisis de Oxígeno 64

III.4.1.1. Adquisición y tratamiento de datos 66

IV.- RESULTADOS, DISCUSION Y CONCLUSIONES 69

IV.1. Resultados y discusión 69

IV.2. Conclusiones 92

BIBLIOGRAFIA

APENDICE A

APENDICE B

APENDICE C

APENDICE D

APENDICE E

APENDICE F

INDICE DE TABLAS

TABLA		PAG.
I.1.	Contenido de Proteínas y de Fósforo en Alimentos para el Hombre	9
I.2.	Contenido de Proteínas y Fósforo en Cereales	9
I.3.	Raciones dietéticas diarias recomendadas por el Consejo de Alimentos y Nutrición de los E.E.U.U.	10
I.4.	Contenido de Fósforo en el cuerpo humano	10
I.5.	Contenido de Fósforo en los órganos del hombre adulto	11
I.6.	Factores de conversión de Nitrógeno en Proteínas	18
II.1.	Características Nucleares	46
III.1.	Pesos de los reactivos y matriz empleados en la preparación de los patrones de Nitrógeno	58
III.2.	Pesos de los reactivos y matriz empleados en la preparación de los patrones de Fósforo	58
III.3.	Pesos de los patrones para el estudio de interferencias en la determinación del Fósforo	61
III.4.	Pesos de los patrones para el estudio de interferencias en la determinación del Nitrógeno	61
IV.1.	Datos de la Curva de Calibración para el P	78
IV.2.	Datos para la Curva de Calibración para el N	78
IV.3.	Reproducibilidad del método para el P	82
IV.4.	Reproducibilidad del método para el N	82
IV.5.	Concentración medida y certificada del P en material de referencia del OIEA	83
IV.6.	Datos para determinar la contribución debido a los interferentes en el fotopico de 511 keV	83
IV.7.	Datos obtenidos de la determinación de Oxígeno - en los Cereales por Análisis por Activación	85
IV.8.	Determinación de Humedad en las muestras de Cereales	86
IV.9.	Datos para la Curva de Calibración del K	87
IV.10	Concentración de Nitrógeno en muestras de Cereales	89
IV.11	Concentración de Fósforo en muestras de Cereales.	89

INDICE DE FIGURAS

FIGURA		PAG.
I.1.	Estructura del grano del cereal	14
I.2.	Estructura del ácido fitico	21
II.1.	Distribución típica de la energía de los neutrones en el núcleo de un Reactor Nuclear	32
II.2.	Comparación de los espectros teórico y experimen - tal de un radionuclido emisor de rayos gamma mono-energético	37
II.3.	Cadena de detección típica de NaI (Tl)	37
II.4.	Método del Area Total	40
II.5.	Curva de Calibración	42
III.1.	Gráfica de la Curva de Saturación	55
III.2.	Espectro del modo multiescalímetro de un patrón de glucosa.Se observa la irradiación y el decaimiento del N-16	67
IV.1.	Espectro típico del patrón de Nitrógeno	71
IV.2.	Espectro típico del patrón de Fósforo	71
IV.3.	Espectro típico del envase de polietileno para la irradiación	72
IV.4.	Espectro típico de la matriz (glucosa)	72
IV.5.	Espectro de un patrón de Potasio	73
IV.6.	Espectro de un patrón de Silicio	73
IV.7.	Espectro típico de la muestra de Fósforo para de - terminar el factor de corrección en la determina - ción de Nitrógeno	74
IV.8.	Espectro típico de la muestra de Potasio para de-terminar el factor de corrección en la determina - ción de Nitrógeno	74
IV.9.	Espectro típico del $CaCO_3$	75
IV.10.	Espectro típico de la muestra de Cañihua	76
IV.11.	Espectro típico de la muestra de Trigo	76
IV.12.	Espectro típico de la muestra de Maíz	77
IV.13.	Espectro típico de la muestra de Quinua	77
IV.14.	Curva de Calibración del Fósforo	80
IV.15.	Curva de Calibración del Nitrógeno	81

PAG.

IV.16. Curva de Calibración del Potasio 87

IV.17. Gráfica de la Recta de Correlación para el contenido de Nitrógeno en Cereales. 88

IV.18. Gráfica de la Recta de Correlación para el contenido de Fósforo en Cereales. 91

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 provienen de los cereales.

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, y a la contracción muscular.

Diversos autores han reportado el empleo de Análisis por Activación, empleando neutrones rápidos (14 MeV), para el análisis de N y P en diversos materiales.

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.

I.- GENERALIDADES

I.1. QUIMICA DEL NITROGENO Y DEL FOSFORO

I.1.1. Química del Nitrógeno

El nitrógeno se encuentra en el grupo VA del Sistema Periódico, su número atómico es 7 y la masa atómica es 14,008 g/mol.

El nitrógeno es uno de los 22 elementos del Sistema Periódico que presenta dos isótopos estables (N-14 y N-15) /1/.

El nitrógeno es extraordinariamente inerte, salvo cuando se calienta a temperatura elevada, pues entonces se combina con los metales y forma nitruros. Es muy soluble en agua, y ligeramente en alcohol. /2/.

El nitrógeno es el componente esencial de toda la materia viva, vegetal y animal. El organismo animal no puede utilizar el nitrógeno directamente para formar sus aminoácidos, solamente las plantas pueden realizar esta función vital.

El núcleo de pirrol se encuentra en una clase muy importante de compuestos llamados porfirinas, que se prodigan mucho en la naturaleza.

Las porfirinas incluyen la clorofila, materia colorante verde de las plantas y la hemina de la sangre.

Las vitaminas que se hallan en las plantas en canti-

dades muy pequeñas, en algunos casos han resultado ser compuestos de nitrógeno. Ejm: tiamina (derivado de la pirimidina) la riboflavina y el ácido nicotinico y la piridoxina (derivados de la piridina).

El hombre y los animales precisan en su alimentación de estas sustancias preformadas.

Los α-aminoácidos son importantes conjuntos estructurales de las proteínas tanto vegetales como animales. En los vegetales, estos compuestos nitrogenados se encuentran en las semillas. En los animales las proteínas se hallan en los músculos, cabellos, tendones, por los cuernos, plumas, uñas y tejido nervioso.

Las nucleoproteínas son también compuestos importantes del nitrógeno que se halla en los núcleos y citoplasmas de todas las células vegetales y animales. Con más abundancia en los tejidos glandulares. /3/

I.1.2. Química del Fósforo.

El fósforo se encuentra en el grupo VA del Sistema Periódico, su número atómico es 15 y la masa atómica es de 30,974 g/mol.

El fósforo es uno de los 21 elementos del Sistema Periódico que presenta sólo un isótopo estable (P-31) /1/.

El fósforo está muy esparcido por la corteza terrestre es un elemento que nunca se encuentra libre en la naturaleza.

El fósforo combinado se encuentra en la tierra de dos formas: en los yacimientos profundos de apatito $CaF_3.3Ca_3(PO_4)_2$, procedentes de las magmas fundidas calientes, y en los restos de las partes óseas de los animales en forma de fosfato de calcio tribásico $Ca_3(PO_4)(OH)_3$ /4/ /5/.

En el organismo vivo todo el sistema energético es químico, se genera,transporta y consume energía por medio de reacciones químicas y compuestos químicos. Así por ejemplo el caso del Trifosfato de Adenosina (ATP), el cual ayuda a que el nivel energético de los carbohidratos y sus productos de oxidación descienda gradualmente hasta el nivel del dióxido de carbono y el agua. /6/

Los lípidos son sustancias grasosas que se encuentran en los organismos de los animales y las plantas. Los fosfátidos es el grupo más importante de los lípidos.

Los fosfátidos forman parte de la composición del cerebro y del tejido nervioso.

Las proteínas complejas o proteídos, son compuestos de las proteínas con una parte no proteínica. Así por ejemplo los fosfoproteídos los cuales contienen fósforo.

El fosfoproteído más importante es la caseína, la cual está contenida en la leche. /7/

I.2. EL NITROGENO Y EL FOSFORO COMO ELEMENTOS NUTRIENTES

I.2.1. El Nitrógeno como elemento nutriente

El nitrógeno es componente esencial de toda la materia viva, vegetal y animal.

Los tres elementos más importantes en los fertilizantes son: N, P y K, el nitrógeno es el mayor constituyente de las proteínas vegetal y de la clorofila, su carencia se manifiesta por una reducción en el crecimiento y porque la planta pierde su color verde.

En general los vegetales pueden sintetizar sus propias proteínas y dan nitrógeno en forma de sales amónicas, nitratos o nitritos y algunos de otros compuestos simples.

Las bacterias que fijan nitrógeno obtienen el que necesitan para sintetizar sus proteínas de la atmósfera. Sin embargo muchos organismos deben recibir parte de este nitrógeno en forma de aminoácido para poder sintetizar sus proteínas.

Las bacterias gramnegativas, como la esccherichia coli, puede realizar esta síntesis perfectamente partiendo de las sales amónicas como única fuente de nitrógeno, en cambio las bacterias del ácido láctico tienen necesidad de muchísimos aminoácidos prefabricados para crecer.

Los mamíferos pueden utilizar generalmente las sales amónicas para sintetizar proteínas, siempre que se administren en las dietas alimenticias ciertos aminoácidos esenciales.

Para mantener el equilibrio del nitrógeno W.C. Rose ha visto que son esenciales los siguientes aminoácidos: Leucina, isoleucona, metionina, valina, treonina, fenilalanina, triptófano y lisina. Los restantes aminoácidos se pueden sintetizar cuando están presente éstos.

Rose halló que para el crecimiento de ratas también es imprescindible la histidina, para que el crecimiento sea óptimo se necesita arginina.

En los hombres la deficiencia de arginina lleva a una alteración en la producción de espermatozoides.

El hombre o las ratas pueden sintetizar todos los demás aminoácidos en presencia de los esenciales, presenta una ingestión de nitrógeno total y otros constituyentes en la dieta.

·Por eso una dieta apropiada de proteínas implica dos consideraciones:

1) Suficiencia de existencias totales de proteínas por el metabolismo del nitrógeno.
2) Suficiencia de todos los aminoácidos esenciales para conseguir el completo proteínico para los fines sintéticos en la dieta.

Algunas proteínas vegetales carecen de uno o dos aminoácidos esenciales por ejemplo la lisina.

Cuando la proteína de la dieta se obtiene de una fuente vegetal, añadiendo pequeñas cantidades de los aminoáci

dos que faltan a la dieta mejora considerablemente su valor biológico.

La deficiencia de proteínas es un problema nutritivo - grande y general en muchas partes del mundo, especialmente Africa, Asia y Sudamérica. Aunque en extensión se presenta en todos los continentes. De aquí que sea problema de mayor importancia social el aumento de las existencias mundiales de proteínas comestibles y su adecuada distribución en la gente. /2/

I.2.2. El Fósforo como elemento nutriente

El fósforo es de extraordinario valor para la vida de las plantas, de los animales y el hombre.

Las plantas toman el fósforo del suelo, razón por la cual son necesarios abonos fosfatados. Las principales fuentes de fertilizantes son las fosforitas $Ca_3(PO_4)_2$ y el apatito $CaF_3.3Ca_3(PO_4)_2$ los cuales se encuentran en muchas rocas del continente americano. /2/

La base del fertilizante fosforado más importante es el fosfato ácido de calcio $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$.

Los alimentos del ser humano y de los animales contienen N y P. En la tabla I.1 se observa el contenido de Proteínas y fósforo en alimentos para el hombre. /8/

Considerando que actualmente los peruanos perciben un bajo salario, se ven en la necesidad de reemplazar por ce

reales el típico trozo de carne que antiguamente era frecuente consumir. En la tabla I.2 se muestra el contenido de proteínas y fósforo de algunos cereales. /8/

En la tabla I.3 se observa las raciones dietéticas diarias recomendadas, por el Consejo de Alimentos y Nutrición de los E.E.U.U. /9/ del N y el P.

En la tabla I.4 se observa el contenido de fósforo en el cuerpo humano. /10/

En la tabla I.5 se observa el contenido de fósforo en los órganos del hombre adulto. /10/

El 80% de fósforo que existe en el ser humano está contenido en los huesos como fosfato de calcio y en los dientes. Un 10% del contenido total de fosfato en el hombre está combinado con los constituyentes orgánicos de los músculos, el 10% restante se distribuye en la sangre y los demás tejidos del organismo. Los fosfatos alcalinos desempeñan un papel importantísimo como sustancia tampón en la sangre. /3/

El fósforo en exceso en el ser humano se elimina por la orina.

El fósforo, bajo la forma de fosfato, forma también parte de varios compuestos orgánicos como: Lecitina, ciertas proteínas, ácidos nucleicos, así como una serie de sustancias ligadas al metabolismo intermediario de las grasas e hidratos de carbono. La energía que se consume y se des-

prende durante estas reacciones en parte, es proporcionada por las sustancias que tienen un enlace de fosfato de gran energía. /2/

La falta de alimentación fosfórica conduce al debilitamiento de todo el organismo. No en vano existen una serie de medicamentos y preparados farmacéuticos a base de fósforo, destinados a restablecer a los enfermos débiles o convalecientes. /6/

Los fosfatos en forma de glicerofosfatos sirven como remedio de varias enfermedades nerviosas. El fósforo puro en pequeñísimas cantidades con aceite de hígado de bacalao o de calcio trifosfato básico sirven como remedio para los huesos.

El fósforo en estado puro por ingestión produce un envenenamiento agudo, produciéndose una atrofia aguda del hígado, resultando en vómitos y diarreas. Se cura mediante lavados de estómago con carbón animal o vegetal y sustancias oxidantes como el permanganato de potasio.

La intoxicación crónica se presenta en los trabajadores de las industrias que elaboran este elemento, consiste en anemia, inapetencia, nefritis y necrosis de los huesos, particularmente de la mandíbula que conduce a la caída de los dientes y a una forma de esteomielitis crónica de difícil curación. /6/

TABLA I.1

Contenido de Proteínas y de Fósforo en Alimentos para el Hombre

ALIMENTO	PROTEINAS (g/100 g de alimento)	FOSFORO (mg/100g de alimento)
Leche fresca	3,1	94
Queso fresco de vaca	15,8	306
Huevos de gallina	12,1	199
Carne de gallina	19,2	237
Carne de vacuno	21,3	208
Jamonada	15,7	211
Maíz amarillo	8,4	267
Quinua	10,6	390
Kiwicha	12,9	454
Frijoles canario	20,5	437
Papa amarilla	2,0	52
Naranja	0,6	51
Plátano de seda	1,5	27
Miel de abejas	0,0	10

TABLA I.2

Contenido de Proteínas y Fósforo en Cereales

CEREALES	PROTEINAS (g/100g de cereal)	FOSFORO (mg/100 g de cereal)
Kiwicha	12,9	454
Arroz	6,1	130
Avena	9,9	321
Cañihua gris	14,0	375
Maíz amarillo	8,4	267
Quinua	10,6	390
Trigo	8,6	224

TABLA I.3

Raciones dietéticas diarias recomendadas, por el Consejo de Alimentos y Nutrición de los E.E.U.U.

	Edad Años	Peso Kg	Talla cm	Proteínas g	Fósforo mg
Lactantes	0,0 - 0,5	6	60	Kg x 2,2	240
	0,5 - 1	9	71	Kg x 2,0	360
Niños	1 - 3	13	90	23	800
	4 - 6	20	112	30	800
	7 - 10	28	132	34	800
Hombres	11 - 14	45	157	45	1200
	15 - 18	66	176	56	1200
	19 - 22	70	177	56	800
	23 - 50	70	178	56	800
	+ de 50	70	178	56	800
Mujeres	11 - 14	46	157	46	1200
	15 - 18	55	163	46	1200
	19 - 22	55	163	44	800
	23 - 50	55	163	44	800
	+ de 50	55	163	44	800
* Embarazadas				+ 30	+ 400
* Lactancia				+ 20	+ 400

* Las madres de familia cuando se encuentran en ese estado deben consumir mayor cantidad de proteínas y fósforo que lo normal.

TABLA I.4

Contenido de fósforo en el cuerpo humano

CUERPO ENTERO		CONTENIDO DE FOSFORO EN %
Feto	de 3 - 4 meses	0,214
	de 5 meses	0,358
	de 6 meses	0,382
	de 7 meses	0,382
Prematuro 7 meses		0,382
Recién nacido		0,540
Adultos		1,16

TABLA I.5

Contenido de fósforo en los órganos del hombre adulto

ORGANOS DEL HOMBRE ADULTO	CONTENIDO DE FOSFORO EN %
Músculos	0,220
Esqueleto	5,05
Suero sanguíneo	0,015
Piel	0,065
Cerebro	0,38
Intestino	0,10
Pulmones	0,12
Corazón	0,27
Tiroides	0,34

I.3. DESCRIPCION DE LOS CEREALES

Los cereales constituyen, desde milenios, la fuente principal de alimentos para el hombre. El origen de su cultivo no se conoce con precisión; se supone que se inició alrededor del curso bajo del Nilo, en donde el trigo y otros granos comenzaron a cultivarse hacia los años 8000 a 6000 a.J.C. El maíz constituyó el alimento básico en las grandes civilizaciones americanas precolombinas-aztecas, maya, inca, habiéndose localizado granos fosilizados en yacimientos preincaicos de 5000 años de antigüedad. El cultivo de arroz surgió, simultáneamente, en el sudeste asiático y en el Africa; los primeros datos del cultivo del arroz en China están fechados del año 2800 a. J.C.

En 1977 la cosecha mundial de cereales ascendió a cerca de 1500 millones de toneladas. En cuanto a producción, los cereales más importantes son el trigo, el arroz y el maíz, que suman el 75% del total.

Entre todas las plantas cultivadas, sólo siete alcanzan una producción anual de más de 100 millones de toneladas, y, entre ellas, el trigo, el arroz y el maíz ocupan los tres primeros lugares. El trigo y el arroz constituyen el alimento básico de las cuatro quintas partes de la población mundial. El 60% de las proteínas consumidas actualmente por el hombre provienen de los cereales.

Además de su consumo directo por el hombre, los cereales ocupan un lugar importantísimo en la alimentación animal. /11/

I.3.1. Estructura del grano de Cereal

El grano de cereal es, botánicamente, un fruto en cariópside que contiene sólo una semilla (o grano). La cubierta exterior de esta semilla está constituída, fundamentalmente, por el pericarpio y el tegmen o testa (fig I.1). El pericarpio comprende, a su vez, diversos tejidos (epicarpio, mesocarpio, capa de células transversales, entre otros), más o menos diferenciados, según el cereal, formados, en el grano maduro, por células vacías. En el tegmen o testa del grano maduro sólo se diferencia fácilmente una capa celular. El pericarpio es rico en celulosa y el tegmen está constituído, básicamente, por una capa contínua de sustancia grasa, en la cual se encuentran los pigmentos que dan al grano su color característico.

Subyacente al tegmen se encuentra la capa de aleurona, que consta de uno o varios estractos de células de parénquima, de forma cuadrangular o rectangular y con paredes delgadas. Estas células contienen abundantes glóbulos de grasa y de proteína.

El endospermo propiamente dicho está constituído por células de parénquima, de paredes delgadas, dispuestas en sentido radial, repletas de gránulos de almidón. Las células de las capas más externas del endospermo son ricas en glóbulos o gránulos proteicos.

El embrión o germen (fig I.1) está localizado en un

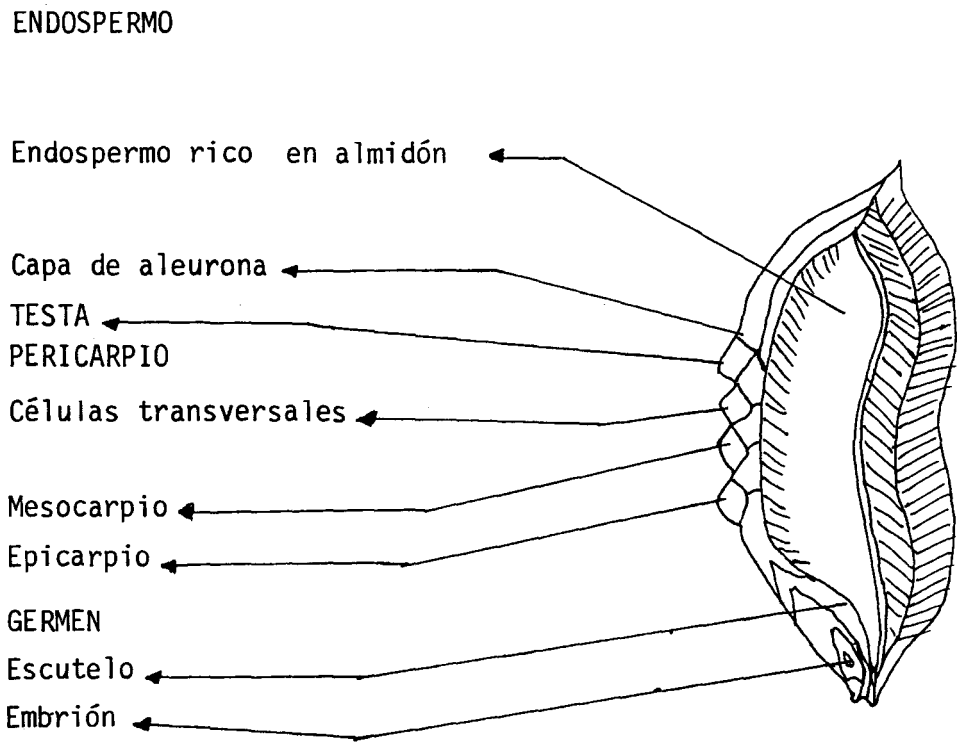

FIG. I.1 ESTRUCTURA DEL GRANO DEL CEREAL

extremo del grano, adosado a la cara ventral, siendo una estructura compleja, formada por el escutelo (tejido de reserva), el coleoptilo, la coleorriza, el epiblasto la radícula, la plúmula y el hipocotilo. Los tejidos del germen son ricos en proteínas y lípidos, no conteniendo almidón. El germen está envuelto por las cubiertas exteriores del grano (pericarpio y tegmen), así como por la aleurona.

En la elaboración industrial de algunos cereales (por ejemplo, arroz o trigo), las capas externas, junto con el germen, aleurona y algo de endospermo, se separan del resto del grano, constituyendo el subproducto denominado salvado. /11/

I.3.2. Composición Química de los granos de los cereales

La composición química aproximada de los granos de cereales, en lo que respecta a los constituyentes de N y P se dan en la tabla I.1 /8/. Los datos presentados en la misma son sólo indicativos. La composición química de un cereal varía entre límites muy amplios, dependientes no sólo de la variedad, sino también de las condiciones de cultivo (climatología, abonado, época de cosecha, etc.) y de la historia de partida, una vez cosechada, hasta que llega al consumidor. Los procesos a que se someten los cereales también modifican la composición.

I.3.2.1. Hidratos de Carbono

Los hidratos de carbono representan el 65% al 90% del peso seco de los granos de los cereales. El componente principal de esta fracción es el almidón; el arroz blanco del comercio y la harina de trigo están constituídos fundamentalmente por almidón, y esto representa más del 40% del aporte de calorías para la humanidad. Otros componentes importantes de la fracción hidratos de carbono son las hemicelulosas, la celulosa y los azúcares libres.

En el grano, los hidratos de carbono se localizan, fundamentalmente, en el endospermo, pero la distribución de los distintos constituyentes es muy distinta según la fracción o parte del cereal que se considere. En general, el almidón se concentra en el endospermo, los azúcares libres en el germen y las hemicelulosas en el pericarpio.

I.3.2.2. Proteínas

Las proteínas representan alrededor del 9% en peso, del grano entero húmedo de trigo, (tabla I.1) Porcentajes más bajos (alrededor del 6%) se presenta para el arroz, y alrededor de 14% en la cañihua.

El contenido de proteínas se determina valorando el nitrógeno total, por el método de

Kjeldahl, y multiplicando por un factor que depende del cereal (tabla I.6), calculado a partir del contenido de nitrógeno de las proteínas de cada uno de ellos (Apéndice A). /8/

La distribución de las proteínas entre los diversos tejidos que constituyen el grano, y aún en el interior de los mismos, no es uniforme, y varía de un cereal a otro. Las concentraciones mayores se encuentran en las capas más externas del endospermo (capas subaleurónicas), en la propia aleurona y en el germen. El interior del endospermo suele contener menor proporción de proteínas que la media del grano, y en el pericarpio son muy escasas.

En general, el 60% a 80% de las proteínas totales de los granos de los cereales son prolaminas y glutelinas.

I.3.2.3. Lípidos

Los lípidos representan, normalmente, el 1 al 8% del peso del grano húmedo. Se encuentran concentrados en el tegmen o testa y en los tejidos del germen.

Los lípidos de los cereales son, principalmente, triglicéridos y, en segundo lugar, fosfolípidos. También se encuentran monoglicéri-

TABLA I.6

Factores de conversión de nitrógeno en proteínas

Hasta que se disponga de mayor información, se puede aplicar el factor 6,25 al nitrógeno en otros alimentos que no sean los que se especifican a continuación:

ALIMENTOS	FACTOR
Harina de trigo refinada y sus productos	5,70
Trigo completo	5,83
Centeno, cebada y avena	5,83
Arroz pilado	5,95
Almendras	5,18
Nueces de Brasil	5,46
Maní (con y sin cáscara)	5,46
Frijol soya y sus productos	5,71
Coco, castañas y otras oleaginosas	5,30
Leche y sus productos	6,38
Gelatina	5,55
Otros	6,25

dos, diglicéridos y ácidos grasos libres.

Los lípidos se encuentran localizados en todos los tejidos del grano, principalmente como componentes de las membranas celulares. Por otra parte, los gránulos proteicos del endosperm o y del escutelo del germen se encuentran rodeados por una fina membrana rica en lípidos y contienen, asimismo, incrustaciones de carácter lipídico. En la capa de aleurona, los lípidos se encuentran almacenados en esferosomas, de menos de 5 micras de diámetro, aparentemente asociados con proteínas. También se encuentran esferosomas en el escutelo y coleoptilo del germen. Las membranas de los gránulos de almidón del endospermo son también ricas en lípidos.

I.3.2.4. Constituyentes Menores

Entre los constituyentes menores de los cereales tenemos los minerales y vitaminas.

Los minerales.- Estos constituyentes se localizan en su mayor parte, en el pericarpio del grano. La cascarilla, en los granos que la contienen es muy rica en sílice.

Los minerales más abundantes en los cereales son el fósforo, y el potasio, seguido del magnesio. En menor proporción se encuentra el si

licio, el sodio y el calcio. Entre los micronutrientes, el más abundante es el hierro, seguido por el magnesio, el cobre y el zinc. También contienen otros elementos metálicos en cantidades menores, como el niquel, cobalto, selenio, cromo, vanadio, estaño, cadmio, plomo y mercurio.

Una parte importante del fósforo presente en los cereales se encuentra combinado con el mio-inositol, formando el ácido fítico o hexafosfato del mio-inositol, (fig I.2), cuyas sales de calcio y magnesio constituyen la fitina. En la tabla I.2 se muestra el contenido de fósforo en cereales.

Vitaminas.- Los cereales constituyen una buena fuente de vitaminas del grupo B, siendo la más abundante la niacina, seguida por el ácido pantoténico, la piridoxina y la tiamina. También son ricos en inositol, colina y tocoferoles. No contienen, o bien se encuentran en proporción muy baja, otras vitaminas importantes, como la C, B_{12}, A y D. /11/

I.4. METODOS CONVENCIONALES DE ANALISIS EN LA DETERMINACION DE N Y P EN CEREALES

El Instituto Nacional de Nutrición, el Instituto Nacional de Desarrollo Agroindustrial, la Universidad Nacional Agraria

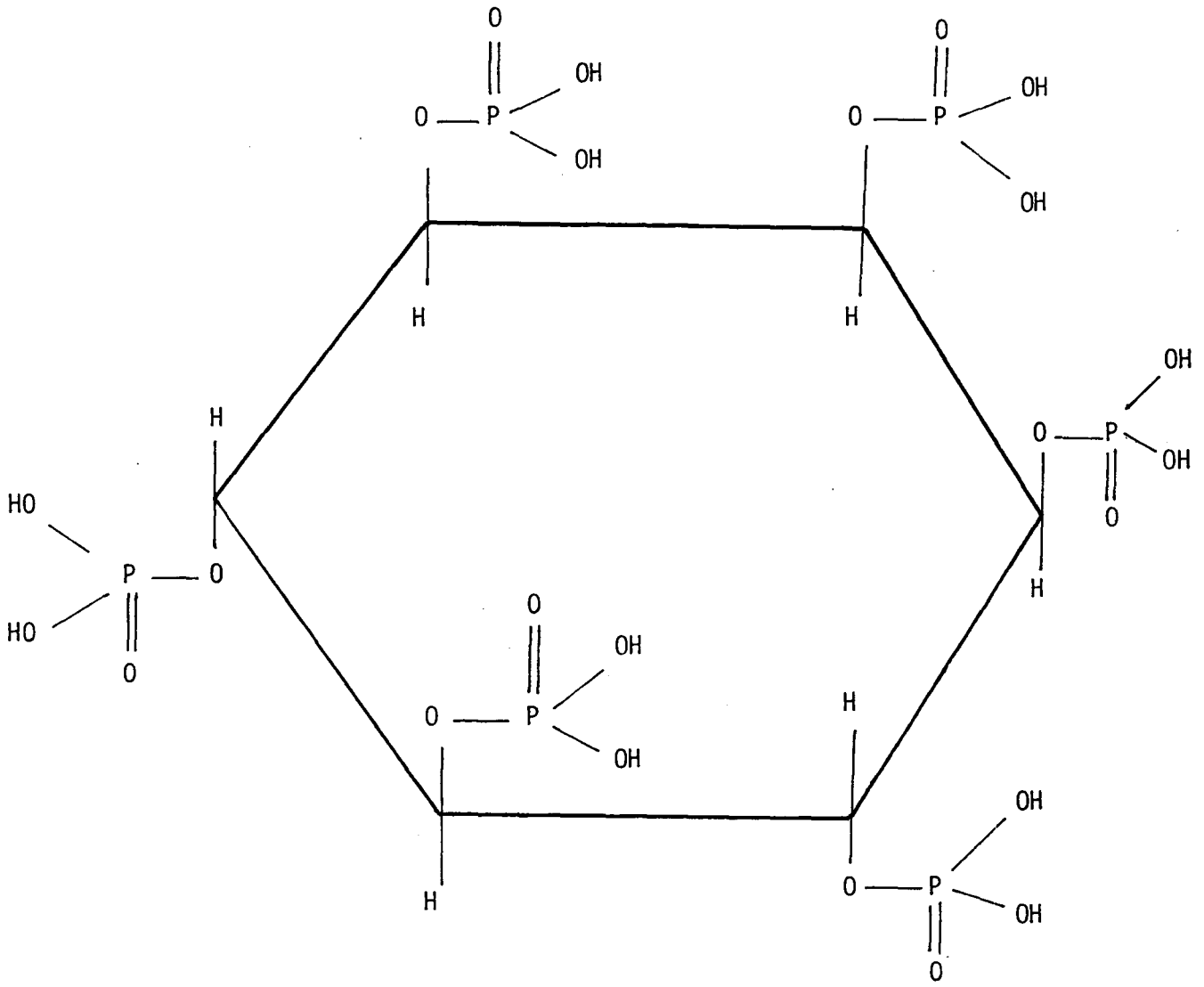

FIG. I.2 ESTRUCTURA DEL ACIDO FITICO

(Programa de Cereales), entre otras instituciones, determinan el N mediante el Método de Kjeldahl y el P mediante el Método Espectrofotométrico.

Análisis convencional del N por el Método de Kjeldahl.- (Método del AOAC) /12/. La sustancia orgánica de la muestra es oxidada por el H_2SO_4 en presencia del K_2SO_4 usando como catalizador piedra selenizada y $CuSO_4$. El carbón producido reduce a su vez, el exceso de ácido en SO_2 y éste al N en NH_3; con el exceso de ácido forma $SO_4(NH_4)_2$, siendo desalojado es recibido en una solución saturada de ácido bórico la que luego se titula con H_2SO_4 0,1 M.

Análisis convencional del P por el Método Espectrofotométrico.- (Método de Fiske y Subbarow) /13/. Una alicuota apropiada de la solución de cenizas se trata con una solución ácida de molibdato. Esta se reduce con ácido 1,2,4-amino-naftol-sulfónico, dando una coloración azul; la intensidad de la coloración de la solución es proporcional a la cantidad de fósforo existente. (filtro rojo).
La sensibilidad del Método Espectrofotométrico usando un espectrofotómetro UV-V es de 0,3 ppm en la determinación de fósforo /14/.

I.5. VENTAJAS Y LIMITACIONES DE LOS METODOS CONVENCIONALES DE ANALISIS DE NITROGENO Y FOSFORO.

El Método de Kjeldahl, método convencional de análisis para la determinación de Nitrógeno en cereales, es un método simple, en el cual tenemos tres etapas, las cuales son una diges-

tión, una destilación y finalmente una titulación.

La mayor ventaja del método de Kjeldahl es que este método se puede automatizar, actualmente se comercializa equipos - capaces de realizar la digestión y destilación simultánea, y en serie, en el mercado encontramos equipos de 6, 12 digestiones-destilaciones simultáneas, así como equipos de titulaciones simultáneas. /15/

El método de Fiske-Subbarow, es un método convencional de análisis, nos permite determinar fósforo en cereales.

La mayor ventaja del método espectrofotométrico es la sensibilidad, para el caso de la determinación de P usando un espectrofotómetro UV-V es de 0,3 ppm. /14/

Entre las limitaciones de los métodos convencionales de análisis para las muestras de cereales tenemos, para el caso del método de Kjeldahl, dependiendo del tipo de proteínas que contenga el cereal, puede no ser atacado totalmente así tenemos el caso de la lisina, la cual es capaz de formar anillos cíclicos, estos anillos no pueden ser atacados por el ácido.

En el caso del método del P, la muestra es calcinada, operación que nos puede llevar a pérdidas de P en la determinación, debido a la posibilidad de volatilización de P por formación de fosfinas, o también por la posibilidad de formación de pirofosfatos, los cuales son insolubles en solución nítrica diluída.

Para poder reportar los resultados finales de un análisis de P en muestras de cereales por el método espectrofotométrico es necesario por lo menos de 24 horas, antes de ese tiempo es imposible poder reportarlo.

II. ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA (AAN)

II.1. FUNDAMENTO

El AAN es una técnica nuclear de análisis químico elemental que se basa en producir radioisótopos de los elementos a analizar mediante reacciones nucleares inducidas por neutrones.

La identificación y medición de las actividades inducidas permite el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra.

Dependiendo de la energía de los neutrones con que se irradia la muestra es el tipo de reacción nuclear producida. Si los neutrones son de energías bajas (neutrones térmicos), predominantes en un reactor nuclear de investigación, la reacción producida será del tipo (n, γ)

$$_{7}N^{15} + {}_{0}n^{1} \longrightarrow {}_{7}N^{16} + \gamma$$

Si la irradiación se lleva a cabo con neutrones de alta energía (14 MeV), producidos en un acelerador de partículas, denominado Generador de Neutrones, las reacciones nucleares producidas son del tipo umbral (n,p), (n,2n) o (n,α), por ejemplo:

$$_{7}N^{14} + {}_{0}n^{1} \longrightarrow {}_{6}C^{14} + p$$

$$_{7}N^{14} + {}_{0}n^{1} \longrightarrow {}_{7}N^{13} + 2\,{}_{0}n^{1}$$

$$_{15}P^{31} + {}_{0}n^{1} \longrightarrow {}_{13}Al^{28} + \alpha$$

Los productos de todas las reacciones anteriores son radioisótopos, que pueden ser identificados a través de las radiaciones que emiten. En el caso de las tres reacciones umbrales se producen emisores de radiación gamma, los cuales discriminan la radiación gamma en función de su energía.

El AAN es una técnica que ha encontrado una amplia aplicación en diversas ramas de la ciencia y de la tecnología por su alta sensibilidad, su gran especificidad y por la posibilidad de poder llevar a cabo el análisis sin destrucción química de la muestra. /16/

II.2. ECUACION GENERAL DE ACTIVACION

En general, la reacción de activación neutrónica de un elemento J de número atómico Z y de peso atómico A, es:

$$ {}_{Z}J^{A} + {}_{0}n^{1} \longrightarrow {}_{Z'}L^{A'} + y $$

donde y es una partícula en general.

La velocidad de formación $(dN^*/dt)_f$ del radionúclido L, por la captura de un neutrón, está dada por:

$$ (dN^* / dt)_f = N \phi \sigma \qquad (II.1) $$

donde:

N : número de átomos de isótopo estable J

ϕ : flujo neutrónico en neutrones-$cm^{-2}.s^{-1}$

σ : sección eficaz de activación del isótopo estable en cm^2.

La velocidad de desintegración del radionúclido formado L es:

$$(dN^* / dt)_D = - \lambda N^* \qquad (II.2)$$

donde:

N^* : número de radionúclidos presentes

λ : constante de desintegración en s^{-1}, expresada en función del período de semidesintegración es:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$t_{1/2}$: período de semidesintegración en s.

La velocidad de formación neta por unidad de tiempo de los átomos del radionuclido está dada por la suma de la velocidad de formación más la velocidad de desintegración:

$$\left(\frac{dN^*}{dt}\right)_N = \left(\frac{dN^*}{dt}\right)_f + \left(\frac{dN^*}{dt}\right)_D = \left(\frac{dN^*}{dt}\right) \qquad (II.3)$$

sustituyendo las ecuaciones (II.1) y (II.2) en (II.3) obtenemos:

$$\left(\frac{dN^*}{dt}\right) = N \phi \sigma - \lambda N^* \qquad (II.4)$$

Para conocer el número de radionúclidos existentes en el instante t, a partir del inicio de la irradiación, se integra la ecuación (II.4), entre los límites t = 0, t = t; y $N^* = 0$, $N^* = N^*$, es decir:

$$\int_0^{N^*} - \frac{\lambda \, dN}{N \phi - N^*} = \int_0^t -\lambda \, dt \qquad (II.5)$$

El desarrollo del cálculo conduce a la ecuación:

$$N^* = \frac{\phi N \sigma}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \qquad (II.6)$$

Dado que $N^* \lambda$ es la actividad del isótopo radiactivo al tiempo t de irradiación, expresada en desintegraciones por segundo (dps), nos queda:

$$A = N \phi \sigma \left(1 - e^{-\lambda t} \right) \qquad (II.7)$$

La ecuación (II.7) nos expresa la actividad del radionúclido producido en la irradiación. Si tenemos en cuenta que el número de átomos N del elemento estable J existente en la muestra está dado por:

$$N = \frac{N_{av} \; W \; \theta}{M} \qquad (II.8)$$

donde:

N_{av} : número de avogadro, 6,023 x 10^{23} at/mol

W : peso del isótopo estable del elemento presente en la muestra (g)

θ : abundancia isotópica del isótopo estable en tanto por uno.

M : peso atómico del elemento considerado (g/mol)

Reemplazando II.8 en II.7, ésta se transforma en:

$$A = \frac{N_{av} \; \phi \; \theta \sigma \; W}{M} \left(1 - e^{-t_i \cdot \frac{\ln 2}{t_{1/2}}} \right) \qquad (II.9)$$

La ecuación (II.9) es denominada "ECUACION GENERAL DE ACTIVACION" y nos expresa la actividad absoluta, en desintegraciones por segundo, inducida durante un tiempo t de irradiación (expresado en las mismas unidades que $t_{1/2}$) de W gramos de un elemento en particular.

la expresión $F = \left(1 - e^{-t_i \cdot \frac{\ln 2}{t_{1/2}}} \right)$ se denomina FAC-

TOR DE SATURACION. Al aumentar t_i / $t_{1/2}$ con tendencia a ∞.

$e^{-t_i \cdot \frac{\ln 2}{t_{1/2}}}$ tenderá a cero, luego F será igual a 1.

la ecuación (II.9) sería igual a:

$$A = \frac{N_{av} \; W \, \emptyset \, \sigma \, \theta}{M} \qquad (II.10)$$

la actividad A se conoce como ACTIVIDAD A SATURACION, y es la actividad máxima que puede obtenerse irradiando a un flujo $\emptyset$, por un tiempo muy largo comparado con el período de semidesintegración del radioisótopo producido.

Por razones prácticas, la actividad inducida es siempre medida después de un tiempo t_d, tiempo de decaimiento, posterior al término de la irradiación. El tiempo de decaimiento es como mínimo igual al tiempo transcurrido desde que la muestra es extraída de la facilidad de irradiación y colocada en el equipo de medición. Una vez colocada en él, el conteo es realizado durante un tiempo t_c, tiempo de contaje, durante el cual la actividad de la muestra sigue decayendo; este decaimiento debe tenerse en cuenta, sobre todo si el tiempo de semidesintegración del radionúclido producido no es muy largo comparado con t_c.

Como la muestra es un emisor gamma y el detector con el cual se mide dicha emisión tiene una eficiencia dada, la actividad medida será:

$$A_m = \frac{N_{av} \; \emptyset \, \sigma \, \theta \, \varepsilon \, f \, W}{M} \; F \qquad (II.11)$$

donde:

A_m : Actividad medida o detectada en cuentas por segundo

ε : eficiencia del detector función de la energía del fotón

f : fracción de la energía medida de la radiación gamma emitida por cada desintegración del radionúclido.

El tiempo de decaimiento debe ser el más pequeño posible en caso de producirse un radionúclido de vida corta; el tiempo de irradiación no debe ser menor que dos períodos de semidesintegraciones del radioisótopo producido para inducir un 75% de la actividad a saturación y el tiempo de contaje de por lo menos un período de semidesintegración.

II.3. METODOS DE ANALISIS POR ACTIVACION

II.3.1. Fuentes de Neutrones

Los reactores nucleares de investigación son las principales fuentes de irradiación y permiten desarrollar la mayor parte de las aplicaciones del AAN. Se basan en la fisión nuclear del U-235. Esta reacción produce en promedio de 2 a 3 neutrones por núclido fisionado, los cuales permiten tener una reacción en cadena controlada que mantiene al reactor en funcionamiento con un exceso de neutrones, los cuales pueden ser utilizados para irradiación de muestras así como otras aplicaciones.

Las principales características de los reactores nucleares en cuanto a producción de neutrones, son: elevado flujo de los neutrones que proporcionan y el

espectro contínuo de energía de los neutrones. Estas dos características tienen mucha importancia en la actividad de la muestra.

En la fig. II.1 se observa la distribución típica de la energía de los neutrones en el núcleo de un reactor nuclear. Esta gráfica indica cualitativamente la distribución del flujo de neutrones en el núcleo de un reactor en función de su energía.

El flujo rápido está compuesto de neutrones con energías superiores de 0,1 MeV.

El flujo epitérmico de resonancia está compuesto de neutrones con energías cinéticas comprendidas entre 0,2 eV y 0,1 MeV.

El flujo térmico está compuesto de neutrones con energías por debajo de 0,2 eV.

A partir de la década de los sesenta, el empleo de aceleradores pequeños (Generadores de Neutrones), como fuentes de neutrones para Análisis por Activación, se ha incrementado considerablemente.

Practicamente todos los modelos existentes en el mercado se basan en la reacción nuclear $T(d,n)He^4$, en los cuales se bombardean tritio (T) con deuterones (d) produciéndose neutrones de alta energía (14 MeV) con buen rendimiento.

El flujo de Neutrones de 14 MeV obtenido con la mayor parte de los generadores de neutrones comerciales oscila entre 10^8 y 10^9 $n.cm^{-2}.s^{-1}$.

Dado que las secciones eficaces para neutrones de 14 MeV se encuentran en el orden de los μbarns a mbarns, las sensibilidades que se obtienen son menores que las alcanzadas en un reactor nuclear y corresponde a concentraciones en el rango de menores a mayores. De todas formas diversos elementos que son importantes pueden ser determinados cuantitativamente con neutrones de 14 MeV. Su utilización resulta complementaria a la del reactor.

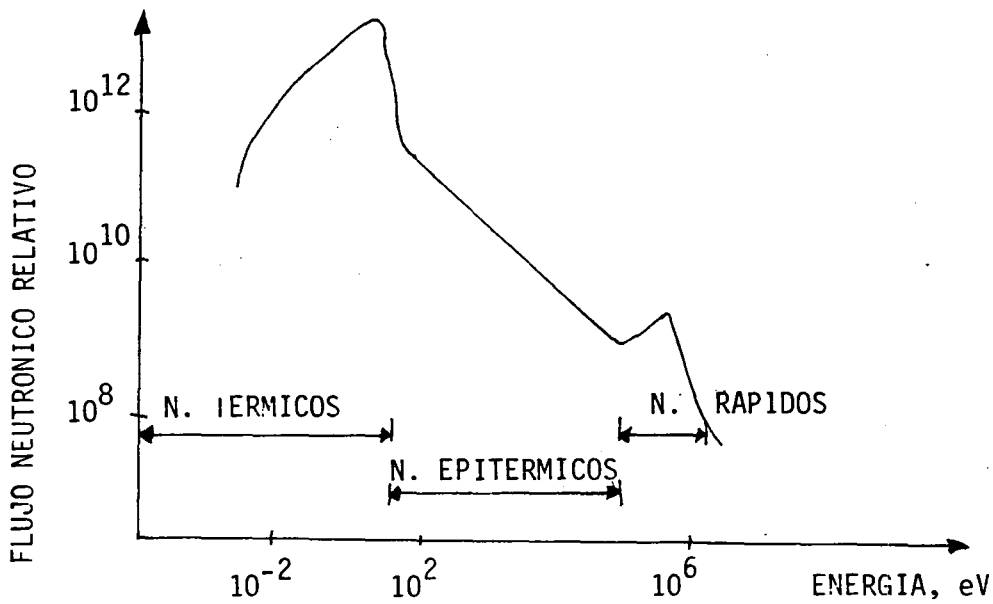

FIG. II.1 Distribución típica de la Energía de los neutrones en el núcleo de un reactor nuclear.

En el presente estudio se ha utilizado un Generador de Neutrones de 14 MeV.

II.3.2. Detección y Medida de la Actividad

El análisis se realiza comparando la radiactividad inducida en las muestras y patrones.

La espectrometría gamma consiste en la obtención del espectro de energía de las radiaciones gamma emitidas por los radionuclidos. La espectrometría gamma común está asociada a los detectores de centelleo y semiconductores. (Apéndice B)

La espectrometría gamma se basa en que la respuesta del detector es proporcional, bajo ciertas condiciones, a la energía del rayo gamma detectado, lo que permite obtener el espectro de energía.

En la forma del espectro gamma intervienen muchos factores como la energía de la radiación, el tamaño del cristal, los materiales que rodean al detector, el tipo de la radiación distinta de los fotones gamma emitidos por la muestra, etc.; por eso para interpretar correctamente los espectros de altura de impulsos, es necesario un conocimiento teórico de los factores que influyen en la forma de los mismos.

Se debe conocer la cadena de sucesos o eventos que se desatan desde la interacción del fotón con el cristal hasta la producción de un pulso eléctrico de voltaje.

Un fotón gamma que interacciona con la materia puede ceder parcial o totalmente su energía al detector mediante tres procesos:

1.- Efecto Fotoeléctrico

El fotón cede toda su energía a un electrón del cristal y desaparece como tal.

2.- Efecto Compton

El fotón incidente sufre un choque elástico con un electrón libre del cristal, cediendo parcialmente su energía. El fotón sale dispersado en dirección distinta a la que llevaba originalmente con una energía menor y cede el resto de la energía al electrón.

3.- Producción de Pares

Este proceso se produce únicamente cuando la energía del fotón es superior a 1,22 MeV, que es la energía equivalente a la masa en reposo del par electrón - positrón.

Un fotón es absorbido en el detector produciéndose un par electrón-positrón.

Mientras que el electrón cede su energía a los electrones del cristal, excitándolos por los procesos normales, el positrón es inestable y entra en colisión con los electrones del cristal produciéndose rápidamente el proceso de "ANIQUILACION DE PARES", mediante el cual un positrón y un electrón desaparecen convirtiéndose en dos fotones de direcciones opuestas, cada uno

de ellos con una energía de 0,51 MeV.

Suponiendo que incide sobre el cristal una radiación monoenergética de 2 MeV, el espectro se conformará de la siguiente forma: Una porción determinada de fotones γ sufrirá una interacción fotoeléctrica en el interior del cristal. El electrón desprendido, así como los rayos-X que comúnmente acompañan a este suceso, serán absorbidos totalmente dentro del cristal, estos últimos a su vez por interacción fotoeléctrica. Luego, el impulso resultante en este caso corresponderá a la energía de los fotones γ incidentes y viene representado por la línea I en el espectro de la fig. II.2. Cada interacción de este tipo da lugar a una cuenta en el denominado "Pico de Absorción Total"(Full energy peak) o fotopico (photopeak).

Otra porción determinada de fotones incidentes sufrirá dentro del cristal una interacción Compton dando origen a un electrón y un fotón gamma de menor energía. Este último tiene cierta posibilidad de escapar del cristal, mientras que aquél perderá seguramente toda su energía en el interior del cristal; el electrón puede adquirir una energía cualquiera comprendida entre cero y un valor máximo dado por la siguiente ecuación. /16/:

$$E_{máx} = \frac{4\,E_{\gamma}^{2}}{1 + 4\,E_{\gamma}} \qquad \text{(II.12)}$$

$E_{máx}$ = Energía máxima del electrón

E_{γ} = Energía del fotón incidente

Esta interacción da lugar a un espectro contínuo denominado "Compton Contínuo" sobre el cual se asientan los fotopicos.

Finalmente un fotón γ puede dar lugar dentro del cristal a la creación de un par electrón-positrón. La energía cinética de las dos partículas será probablemente absorbida dentro del cristal y en él tendrá lugar la aniquilación del positrón con la emisión simultánea en direcciones opuestas de dos fotones γ de 511 keV cada uno.

Puede suceder que uno de estos fotones escape del cristal, mientras que el otro es absorbido, lo que da lugar al pico II de la fig. II.2, llamado generalmente "Pico de Escape Simple". Puede suceder que los dos fotones escapen juntos del cristal, sin sufrir dentro del mismo ninguna interacción nueva, lo que dará lugar a un nuevo pico, III, llamado "Pico de Escape Doble".

La fig. II.2 presenta la diferencia entre la curva real y la teórica; esta diferencia se explica teniendo en cuenta dos hechos; la forma gaussiana del fotopico se debe a la dispersión introducida por la cadena de sucesos involucrados en la transformación de la energía de la radiación electromagnética en un pulso eléctrico. Se observa que el área del fotopico aparece amplificada y la del

efecto Compton disminuída. Esto se debe a que el cálculo teórico no se ha tenido en cuenta los efectos Compton y Fotoeléctrico que puede sufrir el fotón resultante de un primer efecto Compton.

En el presente trabajo se usó la cadena espectrofotométrica basada en detector de centelleo cuya configuración se muestra en la fig. II.3

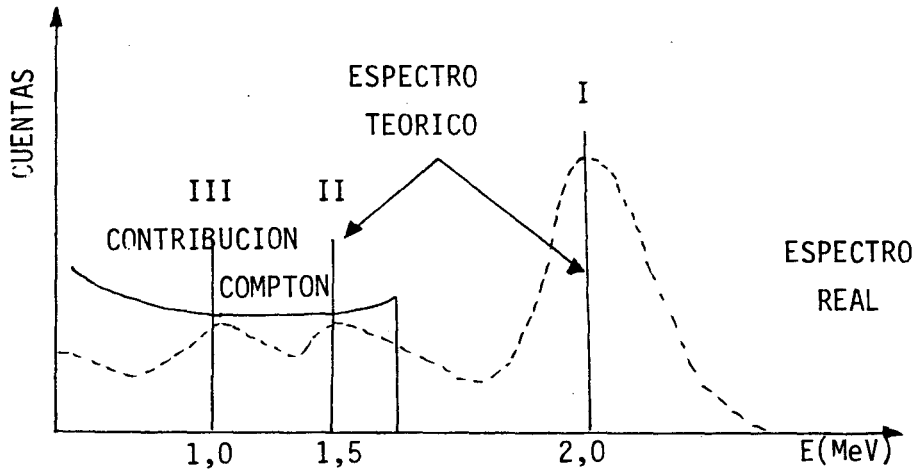

FIG.II.2 Comparación de los espectros teórico y experimental de un radionuclido emisor de rayos gamma monoenergéticos.

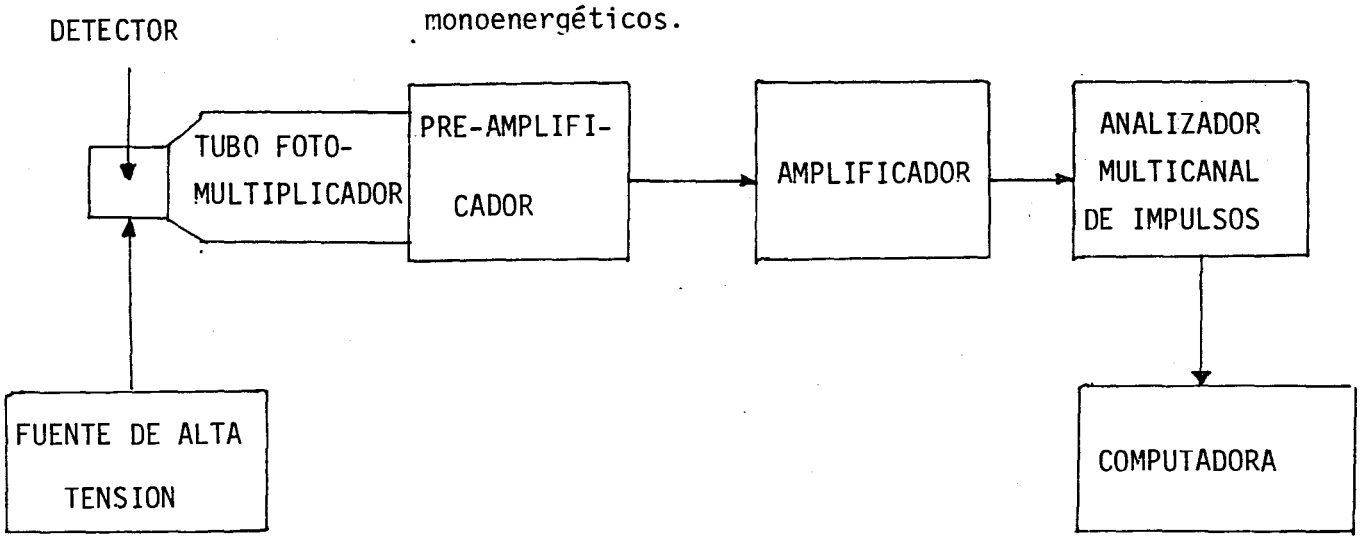

FIG. II.3 Cadena de detección típica de NaI (Tl)

En respuesta a un fotón gamma absorbido en el cristal, el fotomultiplicador entrega un impulso de corriente eléctrica que se convierte en un impulso de tensión a la entrada del pre-amplificador, todavía de amplitud en general muy pequeña; éste es transmitido a un amplificador que eleva proporcionalmente la amplitud de los impulsos hasta un valor manejable. Además da forma, convirtiéndose en un pulso analógico.

A continuación estos pulsos analógicos pasan a un analizador multicanal, constituído por un conversor analógico digital (ADC), una memoria y un display CRT, asociado a una facilidad de almacenamiento o procesamiento de la información. Los pulsos analógicos son convertidos en pulsos digitales cuyo número es proporcional al voltaje de los impulsos.

La fuente de alta tensión suficientemente estabilizada proporciona al fotomultiplicador la tensión más conveniente para su mejor funcionamiento.

II.3.3. Métodos de Cuantificación

II.3.3.1. Método de Evaluación de Areas

En un espectro gamma la actividad de un radionuclido se calcula por referencia a la intensidad de uno o varios fotopicos.

En el análisis por activación generalmente se cuantifica comparando las áreas del fotopico

de un rayo gamma en particular en el espectro de la muestra y en el espectro patrón.

Existen diversos métodos para evaluar al área del fotopico, entre los métodos más empleados tenemos: El método del Area Total y el Método de Covell.

En el presente trabajo se aplicó el Método del Area Total, el cual considera, como área neta del fotopico, la suma de la actividad de los canales entre el borde inicial y final del fotopico menos las actividades correspondientes a la línea base, que se considera la recta que une los canales inicial y final del fotopico.

La fórmula matemática del método del área total, conocida por T.P.A. (Total Peak Area), es la siguiente:

$$A = \sum_{i=f}^{i=d} a_i - (a_d + a_f)(f - d + 1)/2 \qquad \text{(II.13)}$$

siendo:

a_i : número de cuentas acumuladas en el canal i.

d : número del canal inicial del pico, a su derecha.

f : número del canal final del fotopico, a la izquierda del mismo.

De la fórmula se observa que A, el área neta del fotopico, es la suma del contenido de los canales entre el borde inicial y final del fotopico menos el área del trapezoide situado bajo el pico. (Fig. II.4)

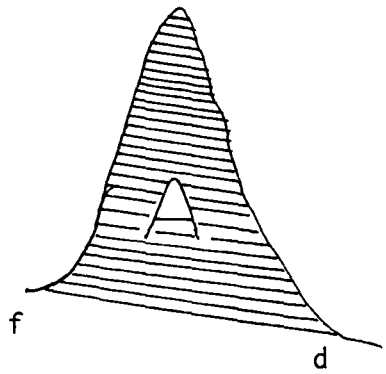

FIG. II.4 METODO DEL AREA TOTAL

II.3.3.2. Métodos de Cuantificación en Análisis por Activación.

Partiendo de la ec. (II.10) y conociendo la actividad absoluta A, las condiciones de irradiación ($\emptyset$, t_i) y las características nucleares (σ, θ, M, $t_{1/2}$) se puede calcular la cantidad W del elemento en estudio por el método denominado "ABSOLUTO".

Este podría resultar sencillo y rápido, pero éste no es el caso, existen algunos parámetros difíciles de determinar y cuando es posible determinarlos, el procedimiento seguido es complicado, requiriendo bastante cálculo empírico.

Aún con el cálculo empírico existe todavía incertidumbre en algunos datos nucleares requeridos para el cálculo, como las secciones eficaces, integrales de resonancia, intensidades de los fotopicos, etc. Para las cuales existe mucha discrepancia en la literatura. Para eliminar los inconvenientes lo que se realiza es el

"METODO RELATIVO" el más utilizado en los análisis, es simple y no lleva a errores como el método absoluto.

Se irradia la muestra que contiene al elemento de peso desconocido, junto con un patrón o estándar conteniendo una cantidad conocida del elemento.

Sus actividades se pueden expresar como:

$$A_m = K_m \times W_m \qquad (II.14)$$

$$A_p = K_p \times W_p \qquad (II.15)$$

donde A_m, A_p, W_m y W_p son las actividades y masas del elemento en la muestra y el patrón respectivamente; K_m y K_p son constantes que dependen de los parámetros de activación. Si la muestra y el patrón son irradiados en las mismas condiciones de tiempo y flujo se tiene que K_m es igual que K_p y dividiendo (II.14) entre (II.15) obtenemos:

$$\frac{A_m}{A_p} = \frac{W_m}{W_p} \qquad (II.16)$$

despejando W_m se tiene:

$$W_m = \frac{A_m \times W_p}{A_p} \qquad (II.17)$$

Este método funciona siempre y cuando las condiciones de irradiación, detección y medida sean las mismas para la muestra y el patrón.

También se puede recurrir al "Método de la Curva de

Calibración", cuyo procedimiento consiste en tener calibrado el equipo de tal manera que se tenga un flujo constante en todo momento, o se pueda corregir las variaciones de flujo con monitores o instrumentalmente. Se preparan varias mezclas a diferente concentración de patrón, se irradian todas a las mismas condiciones de flujo y tiempo, luego de la medición, las actividades de los patrones se grafican (A_1, A_2, A_3 ....) vs. sus concentraciones respectivas (C_1, C_2, C_3 ....) como se muestra en la fig II.5.

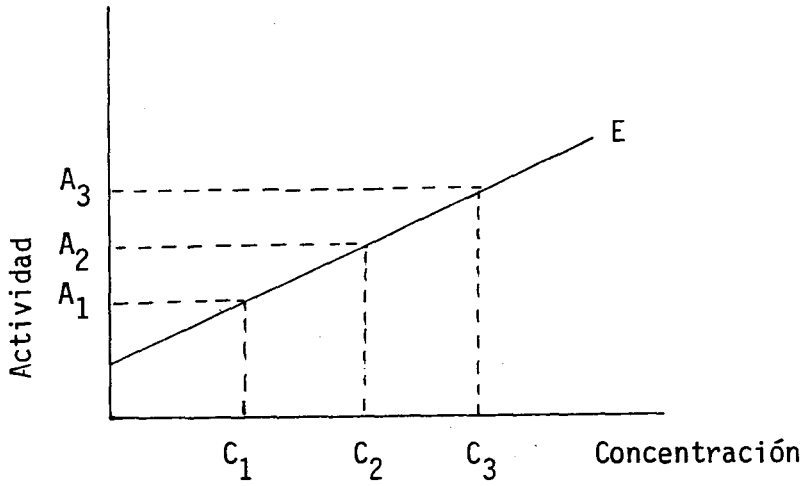

Fig II.5. Curva de Calibración

$$NT = m\,C + B$$

donde:

NT : cuentas totales acumuladas bajo el fotopico del isótopo en estudio, corregidas si es necesario por las variaciones del flujo neutrónico.

C : Concentración del elemento

m : Pendiente de la curva de calibración (correspondiente a la sensibilidad de calibración)

B : Fondo (background)

E : Curva de calibración

La recta es obtenida por ajuste empleando un programa de mínimos cuadrados y luego, por interpolación, se obtiene la concentración del elemento a analizar para una muestra desconocida irradiada en las mismas condiciones.

Este método permite reducir los errores que se podrían presentar al irradiar la muestra y los patrones no simultáneamente. Lo importante en el procedimiento son las condiciones de flujo y de tiempo deben ser las mismas para todos.

Como se irradian las muestras y patrones en un Generador de Neutrones es difícil mantener un flujo neutrónico constante por lo cual hay que recurrir a corregir por las variaciones de flujo. Las correcciones se realizan mediante monitores de flujo o instrumentalmente como se efectuó en el presente estudio.

II.3.3.3. Etapas del Análisis por Activación

En la práctica el Análisis por Activación comprende las siguientes etapas:

- Preparación de la muestra y patrones
- Irradiación
- Medición

La preparación de muestra y patrones, previa a la

irradiación, requiere algunos cuidados a fin de prevenir la contaminación. Se considera importante la preparación física de los patrones y las muestras, sobre todo en cuanto a la homogeneidad y representatividad.

En general las precauciones normales, comunes a los métodos analíticos, son las que hay que tomar en el caso del análisis por activación en generadores de neutrones donde se analizan concentraciones menores y mayores.

Las muestras se acondicionan en envases de polietileno y se irradian, en conjunto o por separado con los patrones, en el reactor o en el generador. El transporte de las muestras es generalmente empleando un sistema - neumático. Una vez irradiadas las muestras se procede a su medición, si es que el pico del radioisótopo puede evaluarse directamente.

Si existe interferencia de otro radioisótopo presente, se debe recurrir a una separación radioquímica que puede realizarse por grupos o en forma elemental, si el período de semidesintegración del radioisótopo medido lo permite.

Los espectros de muestra y patrones son evaluados por los fotopicos de interés,lo cual generalmente se hace mediante el empleo de programas de cálculo para tratamiento de espectros gamma.

Generalmente en el Análisis por Activación con neu-

trones rápidos se emplean reacciones nucleares que conducen a radioisótopos de corto período de semidesintegración por lo cual en la mayoría de los casos el análisis se efectúa por vía no destructiva. /17/

II.4. ANALISIS POR ACTIVACION DEL NITROGENO Y FOSFORO

Se ha desarrollado diversos trabajos sobre la determinación de nitrógeno y fósforo mediante la técnica de Análisis por Activación con neutrones rápidos en diversos materiales como plantas, fertilizantes, granos, tejidos biológicos y muestras orgánicas /18/ - /27/

Las reacciones neutrónicas que se emplean para cuantificar el nitrógeno y fósforo son las siguientes:

$$N^{14} + n \longrightarrow N^{13} + 2n$$

$$P^{31} + n \longrightarrow Al^{28} + \alpha$$

Las características nucleares de estas reacciones, junto con las principales interferencias, se muestran en la tabla II.1. /28/

Observando la tabla II.1, el nitrógeno y el fósforo presentan una gran abundancia isotópica aproximadamente 100%, así como una buena sección eficaz (130 mbarns) para el caso del fósforo, estos parámetros permiten una mayor probabilidad de que ocurra las reacciones nucleares (n,2n) para el nitrógeno y (n, α) para el fósforo produciéndose los radionúclidos N-13 y Al-28 respectivamente.

TABLA II.1

CARACTERISTICAS NUCLEARES

ELEMENTO	REACCION NUCLEAR	ABUNDANCIA ISOTOPICA (%)	SECCION EFICAZ PARA NEUTRONES DE 14 MeV (m barns) +	PERIODO DE SEMI-DESINTEGRACION (minutos)	ENERGIA GAMMA (KeV)
N	$^{14}N(n,2n)^{13}N$	99,63	5,7	9,96	β^+ (511)
P	$^{31}P(n,\alpha)^{28}Al$	100,00	130,0	2,25	1778,8
	$^{31}P(n,2n)^{30}P$	100,00	11,0	2,50	β^+ (511)
Si	$^{28}Si(n,p)^{28}Al$	92,20	230,0	2,25	1778,8
K	$^{41}K(n,\alpha)^{38}Cl$	6,70	39,0	37,20	1642,4 2187,5
O	$^{16}O(p,\alpha)^{13}N$	99,76	-----	9,96	β^+ (511)
C	$^{12}C(p,\gamma)^{13}N$	98,89	-----	9,96	β^+
K	$^{39}K(n,2n)^{38}K$	93,09	4,0	7,71	β^+ producción de pares

+ Donde: 1 barn = 10^{-24} cm^2

La gran diferencia de energías gammas (511 y 1778,8 keV) de los radionuclidos producidos permite poder determinar el N y el P en forma simultánea mediante el análisis por activación.

Los períodos de semidesintegración cortos del N y P permiten un análisis rápido y simple.

En la tabla II.1 también se pueden observar los elementos que interfieren en la determinación del N y P en forma simultánea por Análisis por Activación mediante un generador de neutrones de 14 MeV. Estos elementos son: para el caso del fósforo, el silicio y el potasio. Para el caso del nitrógeno, el oxígeno, el fósforo, el carbono y el potasio.

El silicio es el mayor interferente en la determinación de fósforo, debido a que la reacción (n,p) produce el mismo radionuclido Al-28; en una muestra que contenga silicio y fósforo es más sensible determinar el silicio, debido a que presenta mayor sección eficaz (230 mbarns). Por suerte para el caso de los cereales el contenido de silicio es despreciable. /11/

El potasio presenta una baja sección eficaz para la reacción nuclear (n,α), luego esta reacción tiene poca probabilidad de ocurrir y como el período de semidesintegración del radionúclido producido (Cl-38) es alto (37,20 minutos) comparado con el Al-28, esto permite que la posible contribución del Cl-38 al fotopico producido por Al-28 permanezca constante prácticamente en todo el contaje.

El oxígeno presenta una gran abundancia isotópica, esto permite una mayor probabilidad de que ocurra la reacción (p, α), produciéndose el radionúclido N-13, y como la muestra es orgánica (cereales), presenta un alto contenido de oxígeno, luego es necesario corregir la contribución por oxígeno en el pico de 511 keV.

El fósforo presenta una gran abundancia isotópica, luego entonces la probabilidad de que ocurra la reacción nuclear (n, 2n) produciéndose el P-30 es alta, el radionuclido producido presenta un fotopico característico de 511 keV. Por tanto es necesario corregir el fotopico de 511 keV por la contribución de fósforo.

El carbono presenta una gran abundancia isotópica lo que permite que la reacción (p, γ) ocurra, produciéndose el radionúclido N-13, por otra parte el envase de polietileno y la matriz de la muestra tiene un alto contenido de carbono, es necesario corregir el fotopico de 511 keV por la contribución de carbono.

El potasio presenta una baja sección eficaz para la reacción nuclear (n,2n), la probabilidad de que ocurra la reacción es pequeña, pero como el período de semidesintegración es de 7,71 minutos, es necesario estudiar la posible contribución de potasio al fotopico de 511 keV. Con el fin de poder saber que tan importante es esta contribución.

Si se desearía realizar la determinación de nitrógeno y fósforo mediante la técnica de Análisis por Activación con

neutrones térmicos y epitérmicos es necesario primero analizar las propiedades nucleares para la reacción (n, γ).

Así tenemos para el caso del Nitrógeno la reacción ^{14}N (n, γ)^{15}N con una sección eficaz de 24 barn y un período de semidesintegración de 7.13 s, la combinación de estos parámetros nucleares nos permite observar que prácticamente es imposible determinar Nitrógeno en un reactor. Para el caso del Fósforo se tiene la reacción nuclear ^{31}P(n, γ)^{32}P, con una sección eficaz de 180 mbarn y un período de semidesintegración de 14,28 d, esta combinación de parámetros podría permitir determinar fósforo por espectrometría gamma, pero desgraciadamente el P-32 es un emisor β^-, luego entonces no se puede determinar Fósforo en un reactor por Espectrometría Gamma.

En el Apéndice C se observa los espectros de los patrones de Fósforo y Nitrógeno irradiados en la posición 1 (columna térmica) y en la posición 2 (el núcleo) del reactor RP-10.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. EQUIPOS Y MATERIALES

III.1.1. Generador de Neutrones

Los patrones y las muestras fueron irradiados en el generador de neutrones A.I.D. modelo J-25 del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN).

El generador de neutrones es básicamente un acelerador diseñado para producir neutrones de 14 MeV mediante la siguiente reacción de fusión nuclear:

$$^{2}H_{1} + {}^{3}H_{1} \longrightarrow {}^{4}He_{2} + {}^{1}n_{0} \quad \Delta E = -17{,}6 \text{ MeV}$$

Los iones deuterio son acelerados hasta alcanzar una energía de 150 keV (el máximo de la función de excitación para esta reacción) e impactados en un blanco tritiado generándose neutrones de 14 MeV isotrópicamente.

Los iones deuterio, D^{+}, son producidos en una fuente de iones del tipo Radiofrecuencia; se inyecta gas deuterio a la fuente y mediante un oscilador de 100 MHz se genera un plasma que es concentrado hacia el canal de salida de la fuente por una bobina.

Un voltaje, graduable de 0 a 5 kV aplicado a un ánodo de W, obliga al plasma a ingresar al tubo de aceleración.

La tensión de aceleración, 150 kV, es producida

por un generador electrostático y repartida en 10 electrodos, en pasos de 15 kV cada uno, a lo largo del tubo de aceleración. Los tres primeros electrodos están diseñados para focalizar el haz emergente y evitar que diverja.

Los deuterones acelerados atraviesan un "tubo de extensión" donde se encuentra un dispositivo de focalización, basado en un lente cuadripolar y un interceptor del haz controlado remotamente; este tubo también se encuentra interconectado al Sistema de Alto Vacío (10^{-6}mbarr) conformado por una bomba mecánica y una de difusión de aceite.

El blanco es una capa, 0,5 mg/cm^2, de trituto de titanio depositada sobre una base de cobre. El diámetro del blanco es 4,9 cm y el del área activa 3 cm. La actividad de los blancos empleados fue de 5 Ci.

Si bien el generador puede alcanzar nominalmente una corriente máxima de 2,5 mA y flujos de neutrones del orden de 10^{10}n.cm^{-2}.s^{-1}, se opera rutinariamente a 0,15 mA encontrándose los flujos en el orden de 10^9n.cm^{-2}.s^{-1}.

El envío y retorno de las muestras, desde el laboratorio anexo de mediciones a la posición de irradiación, se efectúa mediante un Sistema Neumático de Transferencia controlado por microcomputadora.

El rendimiento neutrónico del generador es monitoreado durante cada irradiación mediante un detector de BF_3, acoplado a una cadena de mediciones conformada por fuente de

alto voltaje, preamplificador, amplificador, discriminador y analizador multicanal de modo multiescalímetro.

III.1.2. Equipos de detección y medida

Las actividades inducidas en las muestras son identificadas y cuantificadas empleando una cadena de espectrometría gamma de alta resolución constituída por: detector de NaI(Tl) 3"x3", tipo pozo, base para tubo fotomultiplicador-preamplificador CAMBERRA mod. 207P, fuente de alta tensión ORTEC mod. 436, amplificador ORTEC 485 y analizador multicanal CAMBERRA Serie 40 de 4096 canales acoplado a una microcomputadora Profesional 350 de la Digital Equipment Corporation.

III.1.3. Reactivos Utilizados

Para la preparación de patrones se emplearon los siguientes reactivos calidad P.A.

$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Merck
Glucosa	Carlos Erba
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	Merck
K_2SO_4	Carlos Erba
SiO_2	Merck
Difenilamina	Merck
$CaCO_3$	Merck
$Ca_3(PO_4)_2$	Merck

III.2. PROCEDIMIENTO

III.2.1. Calibración en energía del Sistema de Medición

Para la calibración se utiliza una fuente de Na-22, la que presenta dos fotopicos característi - cos, uno a 511 keV y otro a 1274,5 keV.

Las condiciones de la calibración de los equipos son:

- Detector : NaI(Tl) tipo pozo 3"x3"
- Amplificador ORTEC 485

  Ventana: 10 v nivel bajo : 140 mv

  Ganancia gruesa: 2 Ganancia Fina : 3
- Encendido del Sistema
- Encendido del analizador multicanal (MCA)
- Selección de memoria : 2048 canales
- Tensión de trabajo : 640 v
- Fuente usada : Na-22
- Tiempo de conteo : 1000 segundos
- Tiempo muerto : 2%
- Distancia del detector : 10 cm

El multicanal presenta un sistema de calibración automática, el cual para poder dar directamente la ecuación de calibración necesita el canal máximo correspondiente al fotopico de menor energía, con su respectiva energía, y el canal máximo del pico de mayor energía, con su respectiva energía.

Canal máximo de menor energía	525
Menor energía	511 keV

Canal máximo de mayor energía	1202
Mayor energía	1274,5 keV

La Ecuación de la recta de calibración es:

$$E = 1{,}127 \text{ keV/canal} \times C - 81{,}08 \text{ keV}$$

Donde:

C : Número de canales

La Ecuación corresponde a un paso de banda de aproximadamente 2227 keV.

La resolución del Sistema se obtiene mediante un contaje, en las mismas condiciones, de una fuente Cs-137,la cual presenta un fotopico característico de 661 keV, obteniéndose una resolución de 7,51%.

III.2.2. Determinación de las condiciones de Irradiación, Decaimiento y Contaje

Para poder determinar las condiciones de Irradiación, Decaimiento y Contaje, analizaremos la expresión simplificada (III.1) de la Ecuación de Activación obtenida de las ecuaciones (II.9) y (II.10).

$$A = A_S \left(1 - e^{-t_i \cdot \frac{\ln 2}{t_{1/2}}} \right) \qquad \text{(III.1)}$$

graficando % A_S vs t_i se obtiene la fig. III.1

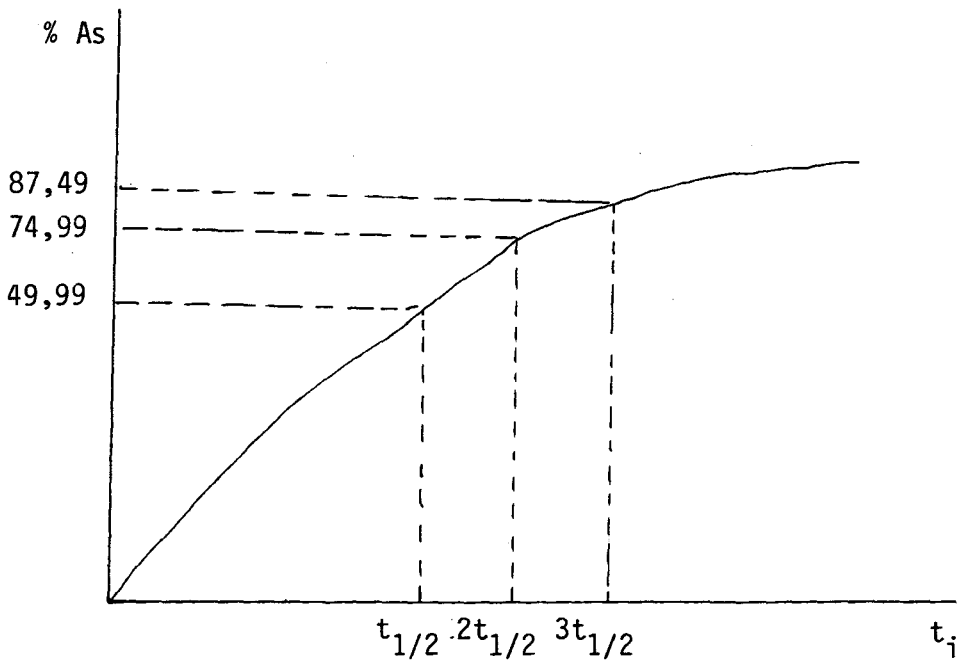

FIG. III.1 GRAFICA DE LA CURVA DE SATURACION

De la gráfica se observa que para obtener un 74,99 % de Actividad a Saturación debe irradiarse 2 períodos de semidesintegración (2 $t_{1/2}$).

En la tabla II.1 se observa que el fósforo, mediante la reacción (n,α) se produce el radionuclido Al-28, el cual presenta un período de semidesintegración de 134,76 s. El nitrógeno mediante la reacción (n,2n) produce el radionuclido N-13, el cual presenta un período de semidesintegración de 597,6 s.

Cuando se desea analizar una muestra por la técnica de Activación Neutrónica con Neutrones Rápidos y de esa forma poder determinar elementos de período corto de semidesintegración, es necesario tomar en consideración lo siguiente:

- El tiempo de irradiación (t_i), no debe ser mayor de 2 períodos de semidesintegración de los elementos de interés, para así poder obtener una Actividad a Saturación óptima.
- El tiempo de decaimiento (t_d), debe ser el menor posible, de tal forma que el mayor porcentaje de interferencias de período corto decaigan.
- El tiempo de contaje (t_c), como mínimo debe ser un período de semidesintegración.

Considerando que los elementos a determinar fueron el Nitrógeno y el Fósforo en forma simultánea, el tiempo de irradiación experimental fue de 300 s, lo cual correspon

de aproximadamente a 2 $t_{1/2}$ del Al-28 y a 1/2 $t_{1/2}$ del N-13, el tiempo de decaimiento experimental recomendado para estos elementos fue de 30 s, y el tiempo de contaje experimental fue de 600 s, el cual corresponde aproximadamente a 4 $t_{1/2}$ del Al-28 y a 1 $t_{1/2}$ del N-13.

III.2.3. Preparación de patrones de nitrógeno y fósforo

Para los patrones de nitrógeno se utilizó como reactivo la difenilamina y como matriz glucosa.

Para los patrones de fósforo se utilizó como reactivo de $CaHPO_4.2H_2O$ y como matriz glucosa.

Los pesos de los reactivos y la matriz se reportan en la tabla III.1 y III.2. Para homogenizar la mezcla del reactivo y la matriz se utilizó un homogenizador eléctrico.

Los patrones se acondicionan en envases de polietileno de 4 cm, de altura y 1,1 cm de diámetro con una capacidad de 3,1 cm^3.

Los pesos de los patrones de N y P se encuentran comprendidos en el rango de 2,6 a 2,9 g.

III.2.4. Patrones para el estudio de interferencias

Para poder saber qué elementos interfieren en una determinación de un elemento de interés, por la técnica de Activación Neutrónica, es necesario tomar en consideración las características nucleares de los elementos que podrían interferir en la determinación como son:

TABLA III.1

PESOS DE LOS REACTIVOS Y MATRIZ EMPLEADOS EN LA PREPARACION DE LOS PATRONES DE NITROGENO

PATRONES	GLUCOSA (g)	DIFENILAMINA (g)	PESO TOTAL (g)	CONCENTRACION DE NITROGENO (%)
1	7,8940	1,0393	9,8333	0,964
2	6,7443	1,8199	8,5642	1,760
3	5,2244	3,5132	8,7376	3,330
4	5,5369	4,8003	10,3372	3,846

TABLA III.2

PESOS DE LOS REACTIVOS Y MATRIZ EMPLEADOS EN LA PREPARACION DE LOS PATRONES DE FOSFORO

PATRONES	GLUCOSA (g)	$CaHPO_4.2H_2O$ (g)	PESO TOTAL (g)	CONCENTRACION DE FOSFORO (%)
1	6,0734	0,1140	6,1874	0,332
2	8,3041	0,4020	8,7061	0,830
3	8,4617	0,6049	9,0666	1,200
4	8,3604	1,4288	9,7892	2,627

- Sección Eficaz
- Abundancia isotópica
- Período de semidesintegración

Para el caso de la determinación de N en un Generador de Neutrones interfieren el oxígeno, el fósforo, potasio, carbono.

Para el caso de la determinación de P en un Generador de Neutrones interfieren el potasio y el silicio.

Para determinar el grado de interferencia del K y Si en la determinación de P, se prepararon patrones conteniendo a estos elementos. En la tabla III.3 se observan los pesos de los reactivos de Si y de K, así como de la matriz y la concentración de los patrones preparados.

Para determinar el grado de interferencia del O, P y K en la determinación de N, se prepararon patrones conteniendo estos elementos. En la tabla III.4 se observan los pesos de los reactivos de O, P y K así como de la matriz y la concentración de los patrones preparados.

Como en el caso anterior estas muestras también se homogenizaron energéticamente.

III.2.5. Preparación de Muestras

Las muestras de Quinua y Maíz, de procedencia huancaína fueron facilitadas por el Instituto Nacional de Desarrollo Agroindustrial (INDDA). Las muestras de Cañihua, de procedencia puneña, fueron facilitadas por el Labora-

TABLA III.3

PESOS DE LOS PATRONES PARA ESTUDIO DE INTERFERENCIAS EN LA DETERMINACION DEL FOSFORO

PATRON	GLUCOSA (g)	SiO_2 (g)	K_2SO_4 (g)	% Si	% K
1	3,2218	0,1282	--------	1,7880	--------
2	2,8440	------	0,3502	------	4,9202

TABLA III.4

PESOS DE LOS PATRONES PARA ESTUDIO DE INTERFERENCIAS EN LA DETERMINACION DE NITROGENO

PATRON	GLUCOSA (g)	K_2SO_4 (g)	$CaCO_3$ (g)	$Ca_3(PO_4)_2$ (g)	% K	% P
1	3,2650	0,0212	--------	-------	0,280	-------
2	3,1115	0,5821	--------	-------	0,582	-------
3	3,0608	0,1461	--------	-------	2,044	-------
4	2,8440	0,3502	--------	-------	4,920	-------
5	3,4179	------	--------	-------	-----	-------
6	3,6299	------	--------	-------	-----	-------
7	------	------	6,5668	1,5881	-----	3,882
8	------	------	4,3661	-------	-----	-------

torio 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 fueron molidas en un molino tipo Centrífuga Vertical a tamaño de malla:

Quinua y Maíz	$\leqslant$	0,4 mm
Trigo	$\leqslant$	0,2 mm
Cañihua	$\leqslant$	0,3 mm

El tamaño de malla de las muestras no interfiere en la determinación del N y P por la técnica de Análisis por Activación en un Generador de Neutrones. Por tanto, no fue necesario homogenizar el tamaño de malla de las muestras. Lo importante es la compactación de la muestra en el envase, este factor si es necesario tomarlo siempre en consideración, cuando se desea analizar una muestra por Activación Neutrónica.

Las muestras húmedas fueron envasadas en viales de polietileno similares a los empleados para los patrones.

III.3. Análisis de patrones y muestras

Durante la irradiación la variación del flujo neutrónico se graficó en el Analizador MCA tomando un tiempo por canal de 0,2 s.

Con el fin de poder corregir las variaciones de flujo durante cada irradiación se gravó la historia de irradiación,

en la primera mitad de la memoria del multicanal y, empleando un programa, se calcula el factor de corrección F_k, que toma en cuenta el período de semidesintegración del radioisótopo producido. (Apéndice D)

III.3.1. Evaluación de Espectros y Cálculo de Concentración

Para la evaluación de los fotopicos se empleó el Método del Area Total.

El método emplea la siguiente expresión:

$$A = INT - \frac{(C_f - C_i + 1)(A_f + A_i)}{2} \qquad (III.3)$$

donde:

A : Area (cuentas

INT : Integral del fotopico (cuentas)

C_f : Canal final

C_i : Canal inicial

A_f : Cuentas en el canal final

A_i : Cuentas en el canal inicial

El error del área se determina mediante la siguiente expresión:

$$E = \sqrt{A + \frac{(C_f-C_i+1)(C_f-C_i-1)(A_f+A_i)}{4}} \qquad (III.4)$$

donde:

E : Error del área.

Para cuantificar la concentración del Nitrógeno y Fósforo en las muestras se utilizó el Método de

la Curva de Calibración, para lo cual se graficó Actividad específica vs Concentración en % del patrón, para cada caso. Para determinar la actividad específica en el patrón, se utilizó la siguiente expresión:

$$\text{Actividad específica corregida por variación de flujo.} \left.\right\} \frac{A_p}{F_{k_p} \cdot M_p} \qquad \text{(III.5)}$$

donde:

A_p : Area del fotopico del patrón

F_{k_p} : Factor de flujo determinado por un programa de cálculo

M_p : Masa del patrón (g)

Para el caso del Nitrógeno, al área del fotopico de 511 keV del patrón se le restó previamente el área del fotopico de 511 keV producido por la contribución del envase (Carbono e Hidrógeno).

Para determinar la actividad específica de la muestra se utilizó la siguiente expresión:

$$\text{Actividad específica corregida por variación de flujo.} \left.\right\} \frac{A_M}{F_{k_M} \cdot M_M} \qquad \text{(III.6)}$$

donde:

A_M : Area del fotopico producido por la muestra

F_{k_M} : Factor de flujo para la muestra

M_M : Masa de muestra (g)

Para el caso de la determinación del Nitrógeno en

la muestra, al área del fotopico de 511 keV producido por la muestra, se le restó previamente el área del fotopico de 511 keV producido por la contribución del envase (Carbono e Hidrógeno), el área del fotopico de 511 keV producido por la contribución del P-30 (Fósforo) y el área del fotopico producida por la contribución de la matriz de la muestra (Carbono, Oxígeno e Hidrógeno).

III.4. Análisis de los elementos que interfieren en la determinación simultánea del N y P.

Para el análisis de los elementos que interfieren en la determinación simultánea de N y P, se procedió de la misma manera que para patrones y muestras, sólo para el caso del Análisis de Oxígeno fue necesario aplicar otro método de análisis.

III.4.1. Análisis del Oxígeno

El oxígeno presenta en la naturaleza 3 isótopos, el más abundante es el O-16 (99,756%), por acción de los neutrones de 14 MeV sufre una reacción nuclear (n,p) que conduce al radionuclido N-16, el que tiene un período de semidesintegración de 7,13s.

La sección eficaz para esta reacción es 39 mbarn /28/. El decaimiento del N-16 lleva a la emisión de dos rayos gamma predominantes de 6128 y 7117keV. Esta combinación de parámetros es muy favorable pues un período de semidesintegración corto permite

un análisis extremadamente rápido y sensible, mientras que la alta energía de los rayos gamma emitidos posibilita un análisis casi libre de interferencias y con correcciones mínimas por efectos de autoabsorción de la radiación gamma en matrices de diferentes densidades.

Los únicos elementos que pueden interferir son fluor, a través de la reacción $^{19}F(n, \ )^{16}N$ y boro que produce un radionuclido que emite similares energías mediante la reacción $^{11}B(n,p)^{11}Be$ /29/. Estas interferencias son raramente encontradas en cereales.

Las muestras y el patrón (Glucosa), fueron envasados como en III.2.3.

Los envases son enviados neumáticamente para su irradiación en el generador de neutrones; durante la irradiación, el flujo neutrónico es monitoreado por un detector de neutrones cuya información es registrada en un analizador multicanal.

Terminada la irradiación, las muestras son enviadas a medir fotones que emiten el N-16 mediante un detector de NaI(Tl), tipo pozo. La información enviada por este detector es registrada, en la misma escala de tiempo, por el analizador multicanal. El espectro registrado en el analizador es transferido al microcomputador para el tratamiento de los datos.

III.4.1.1. Adquisición y Tratamiento de Datos

El sistema de detección, inicialmente está prefijado para dejar pasar sólo los eventos correspondientes al detector de flujo de neutrones, eventos que son registrados desde unos segundos antes de abrir el interceptor de haz de deuterones para así registrar, en el analizador, toda la historia de irradiación. La irradiación dura 20 segundos y mientras que la muestra está en el transito hacia la estación de medición se inhibe el paso de señales correspondientes al detector de neutrones para registrar sólo los eventos correspondientes al detector de radiación γ , registrándose de esta forma la historia del decaimiento radiactivo del N-16. Los eventos detectados son almacenados en el analizador para intervalos secuenciales de 0,5 s cada uno; en la fig III.2 se muestra el registro típico de una irradiación, entre los canales 15 y 55 están los eventos correspondientes al detector de flujo neutrónico, mientras que a partir del canal 62 en adelante los correspondientes al decaimiento radiactivo del N-16. Los tiempos típicos de irradiación, espera y contaje son 20, 5, 20 segundos respectivamente.

Los datos son transferidos a la computadora para ser tratados por el Programa OXI escrito en lenguaje BASIC (Apéndice E).

El programa principal lee los datos dados por

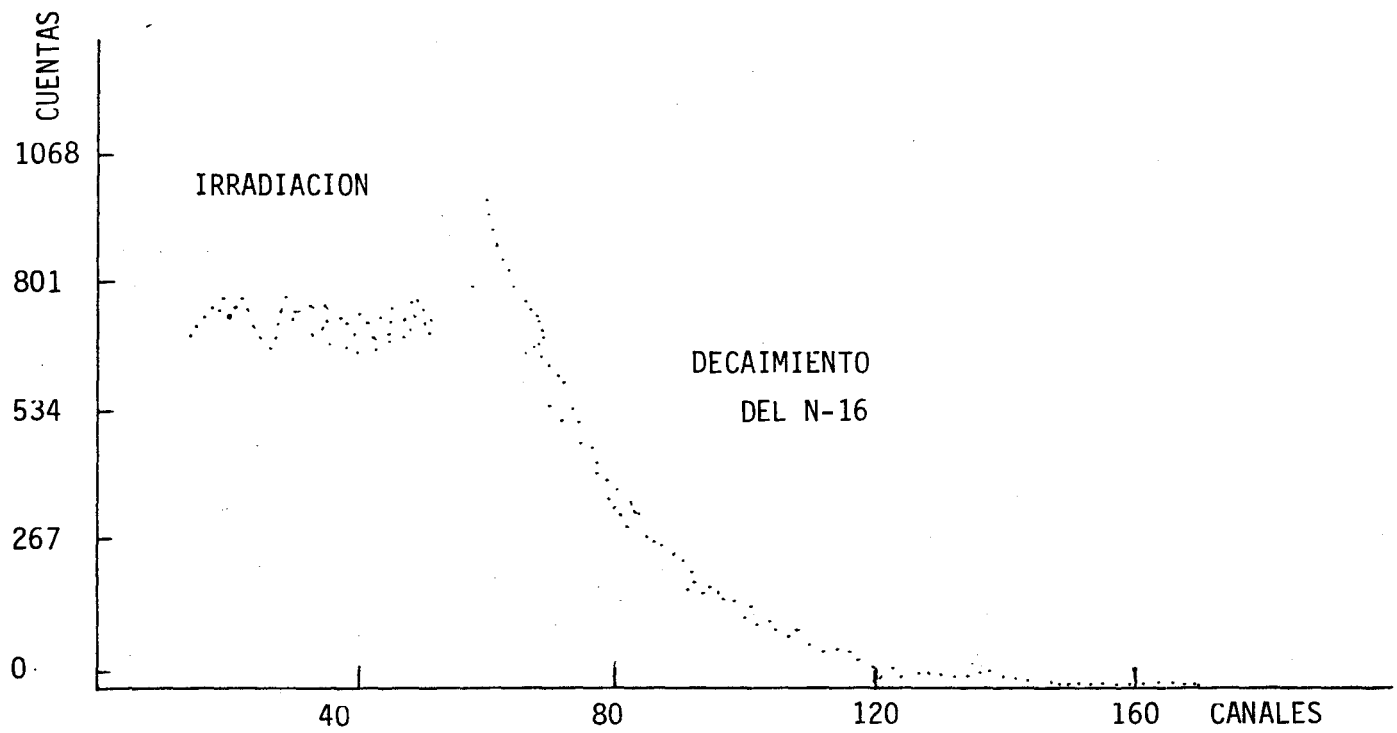

FIG. III.2 Espectro del modo multiescalimetro de un patrón glucosa se observa la irradiación y el decaimiento del N-16

el usuario y controla el uso de las tres sub-rutinas (identificación de zonas, razón de contaje y corrección de flujo) /30/, de tal manera que siga la secuencia de muestras y patrones establecida de antemano. Asimismo, calcula las concentraciones de oxígeno a través de las relaciones de actividades de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\% \, O = \frac{\left(\frac{RC}{F_k}\right)_M \cdot W_o \cdot 100}{\left(\frac{RC}{F_k}\right)_P \cdot W_M} \qquad (III.7)$$

donde:

RC es la razón de contaje a fin de irradiación, F_k el factor de corrección por variaciones de flujo neutrónico, W_o el peso de oxígeno en el patrón (glucosa) y W_M el peso de la muestra. Las sub-índices: M y P significan muestra y patrón.

Las correcciones por el oxígeno contenido en los envases de irradiación no se ha efectuado, pues la irradiación de envases vacíos mostró que esta corrección es despreciable.

IV. RESULTADOS, DISCUSION Y CONCLUSIONES

IV.1. RESULTADOS Y DISCUSION

En la fig IV.1 correspondiente al patrón de nitrógeno se observa entre los canales 280 y 320 el fotopico debido a la aniquilación de los positrones emitidos por el N-13 (511 keV).

En la fig. IV.2 correspondiente al patrón de fósforo se puede observar entre los canales 640 y 960 el fotopico de 1778,8 keV correspondiente al Al-28, fotopico que se emplea para poder cuantificar el fósforo. El pico que se observa entre los canales 280 y 320 corresponde al P-30, emisor de positrones, que se forma por la reacción nuclear P-31 (n,2n)P-30, luego es necesario determinar la contribución del P-30 al fotopico de 511 keV.

En la fig IV.3 se muestra el espectro del envase de polietileno vacío, se observa un pequeño fotopico en la región de 280 a 320 canales, razón por la cual se determinó la contribución del envase en el fotopico de 511 keV; para el caso de la región de 640 a 960 no presenta fotopico alguno, luego no se considera la contribución por envase en el pico de 1778,8 keV.

En la fig IV.4 se presenta el espectro de la matriz (glucosa), en la región de 280 a 320 presenta un fotopico,el cual es debido a las reacciones nucleares del Carbono y del Oxígeno (Tabla II.1), luego es necesario determinar la contribución de la matriz en el fotopico de 511 keV; en cambio en la

región de 640 a 960 no presenta fotopico alguno, luego la matriz no contribuye al fotopico de 1778,8 keV.

En la fig IV.5 y IV.6 se muestra los espectros correspondientes a los patrones de Potasio y de Silicio para estudiar la posible contribución al fotopico de 1778,8 keV, a los niveles de concentración estudiados 4,92% de K y 1,79% de Si, puede observarse que el K no interfiere, mas el Si sí interfiere. El Si debido a la reacción nuclear (n,p) sobre el Si-28 se forma el radionuclido Al-28, representando un interferente potencial en la determinación del P. Afortunadamente la concentración de Si en los granos está por debajo del 0,2%.

Los espectros IV.7 y IV.8 corresponden a las muestras de P y K para determinar la posible contribución de P y K en el fotopico de 511 keV al determinar Nitrógeno. La fig IV.7 corresponde al patrón de $Ca_3(PO_4)_2$ en una matriz de $CaCO_3$. La fig IV.8 corresponde al patrón de K_2SO_4 en una matriz de glucosa. La fig IV.9 corresponde al espectro de la matriz del patrón del fósforo ($CaCO_3$).

En la fig IV.10, IV.11, IV.12 y IV.13 se muestran los espectros típicos de las muestras de cereales analizadas, las cuales son: cañihua, trigo, maíz y quinua, respectivamente. Se observa en los espectros el fotopico del Al-28 entre los canales 640 y 960, así como el pico de 511 keV del P-30+N-13.

En la tabla IV.1 se presenta los datos empleados para poder graficar la curva de calibración del fósforo. En la fig.

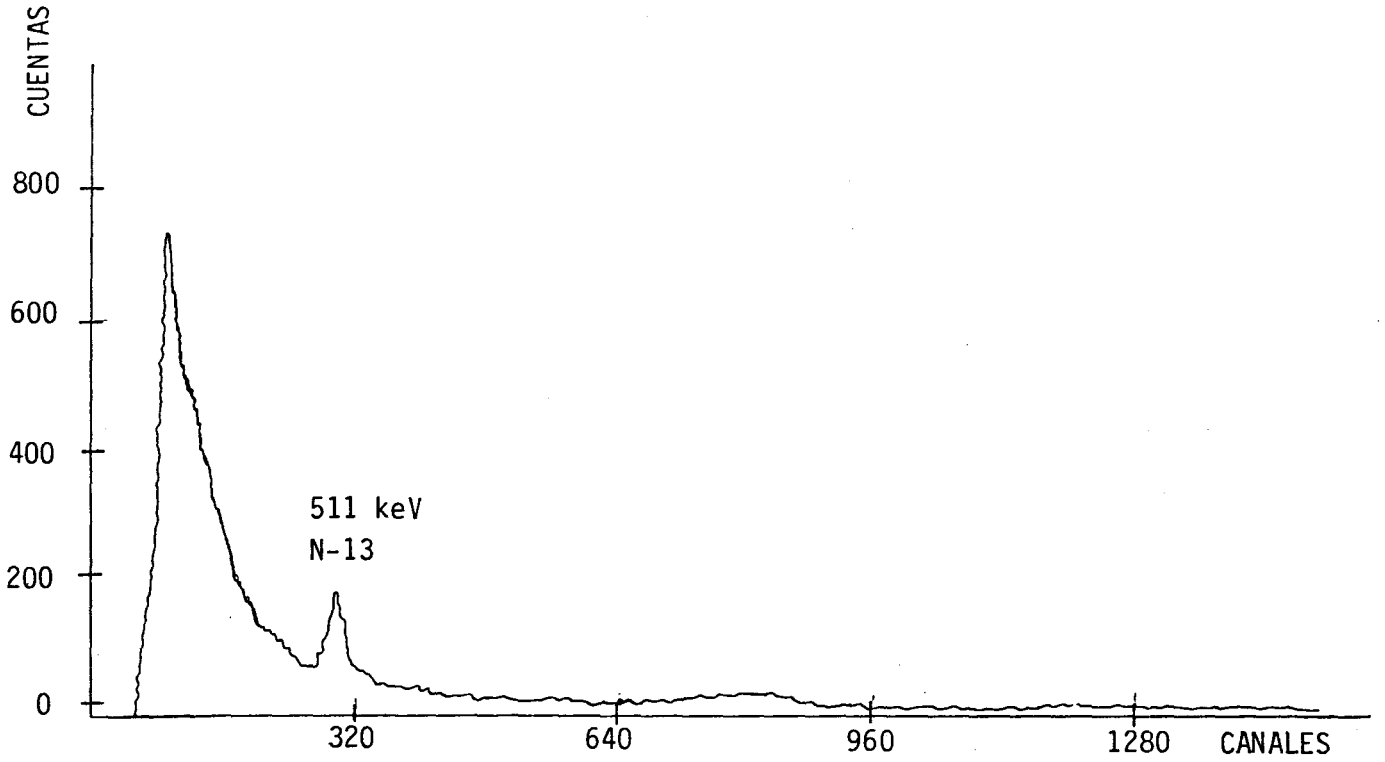

FIG.IV.1 Espectro típico del patrón de Nitrógeno

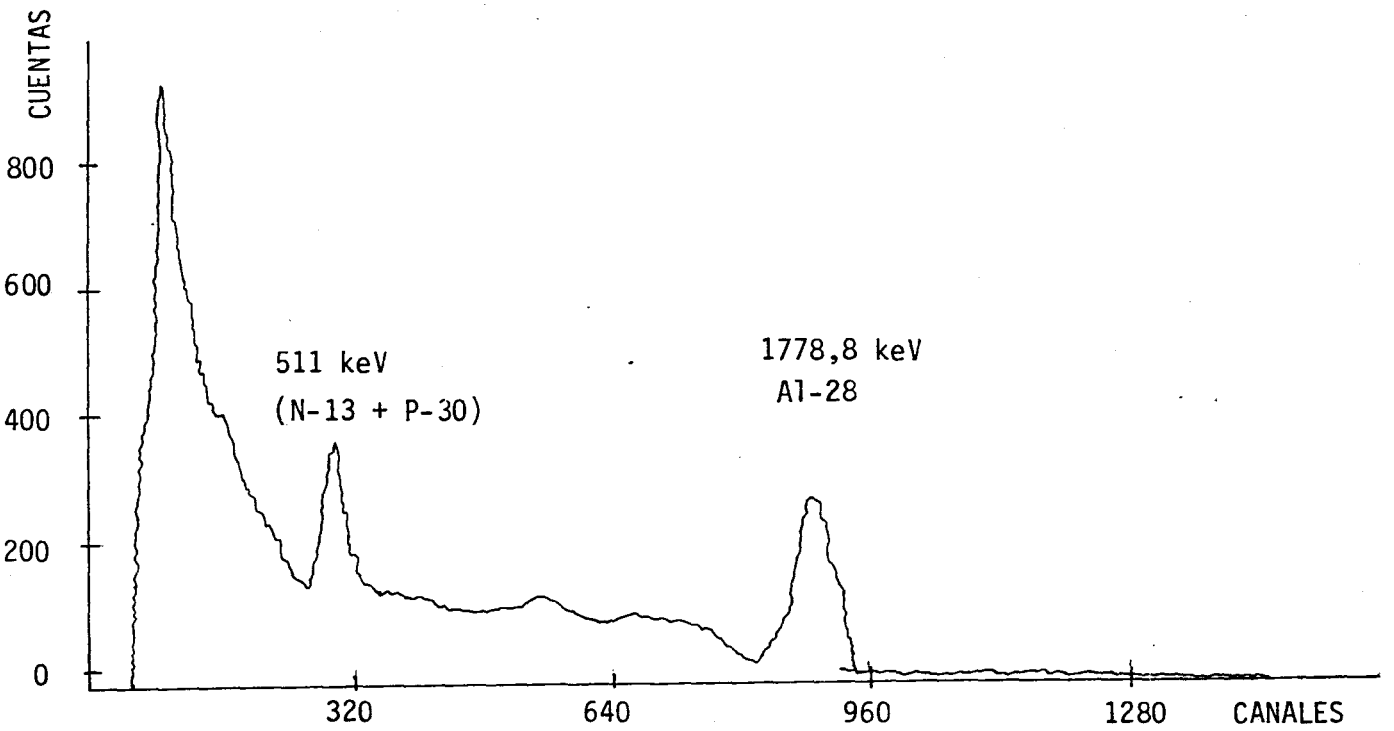

FIG. IV.2 Espectro típico del patrón de Fósforo

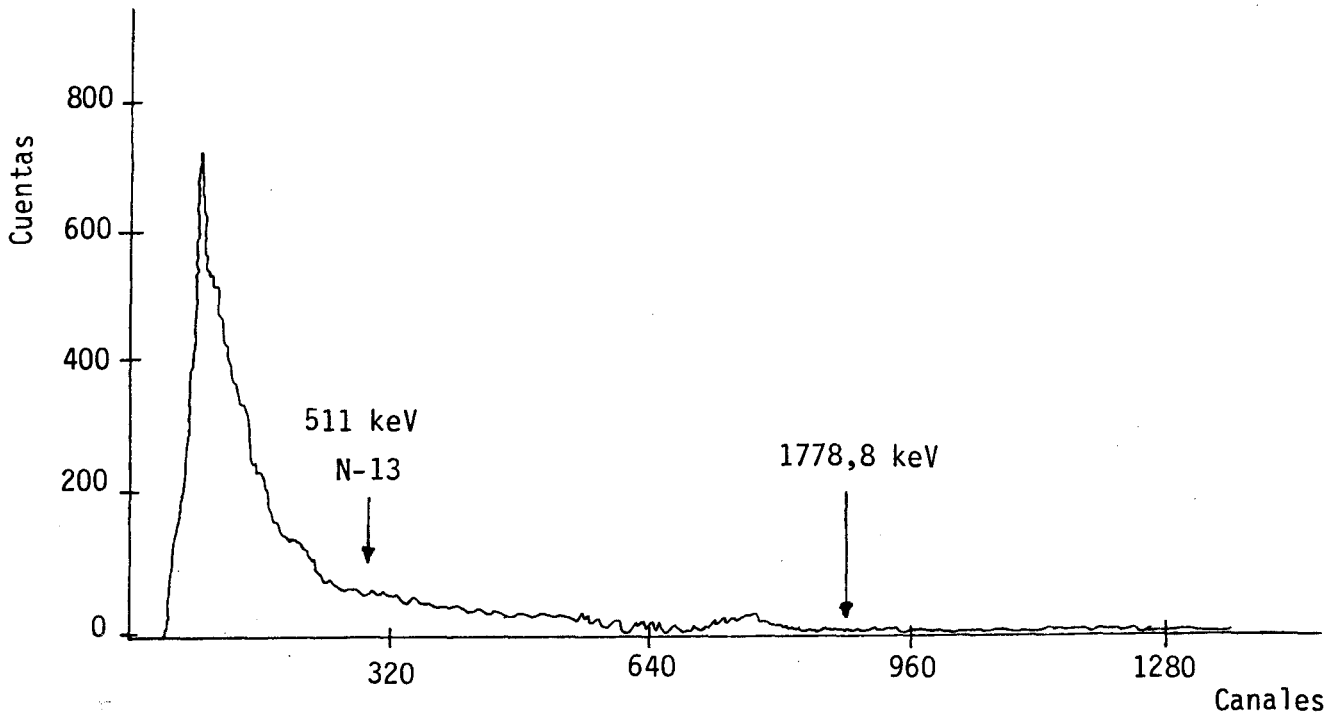

FIG.IV.3 Espectro típico del envase de polietileno para la irradiación.

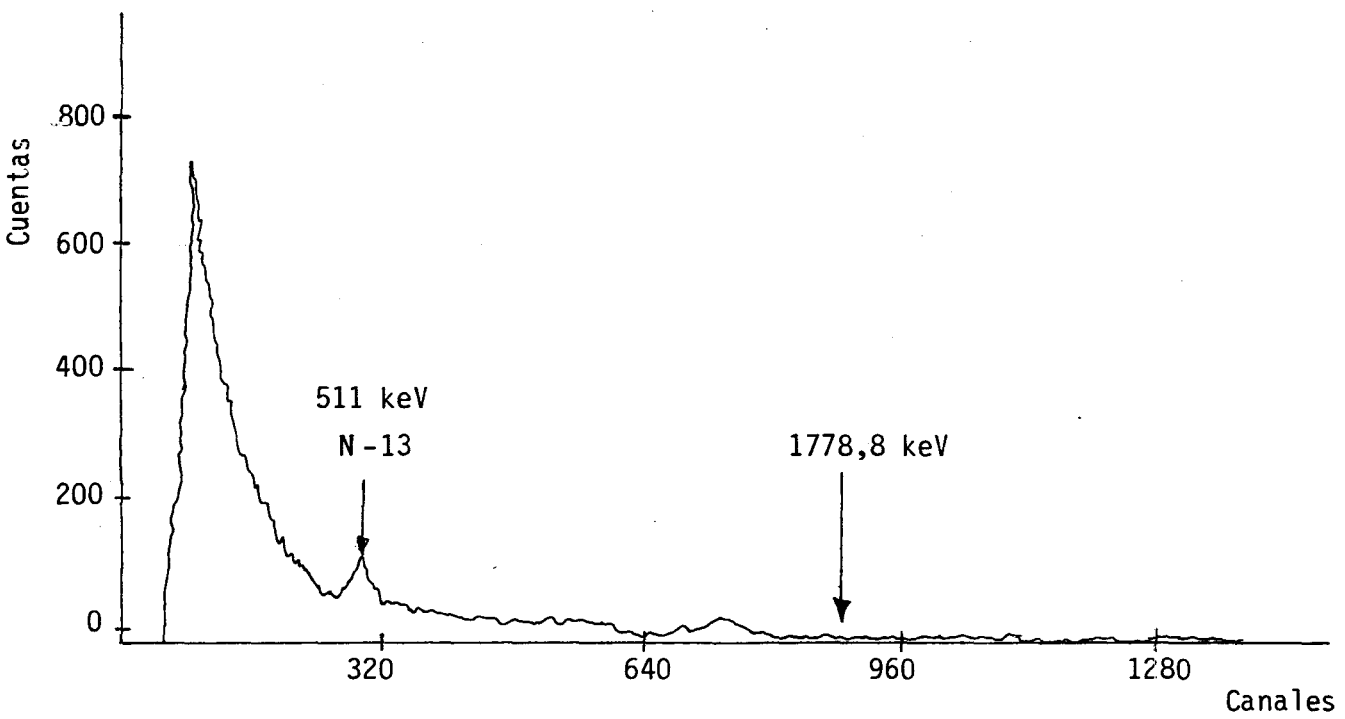

FIG.IV.4 Espectro típico de la matriz (glucosa)

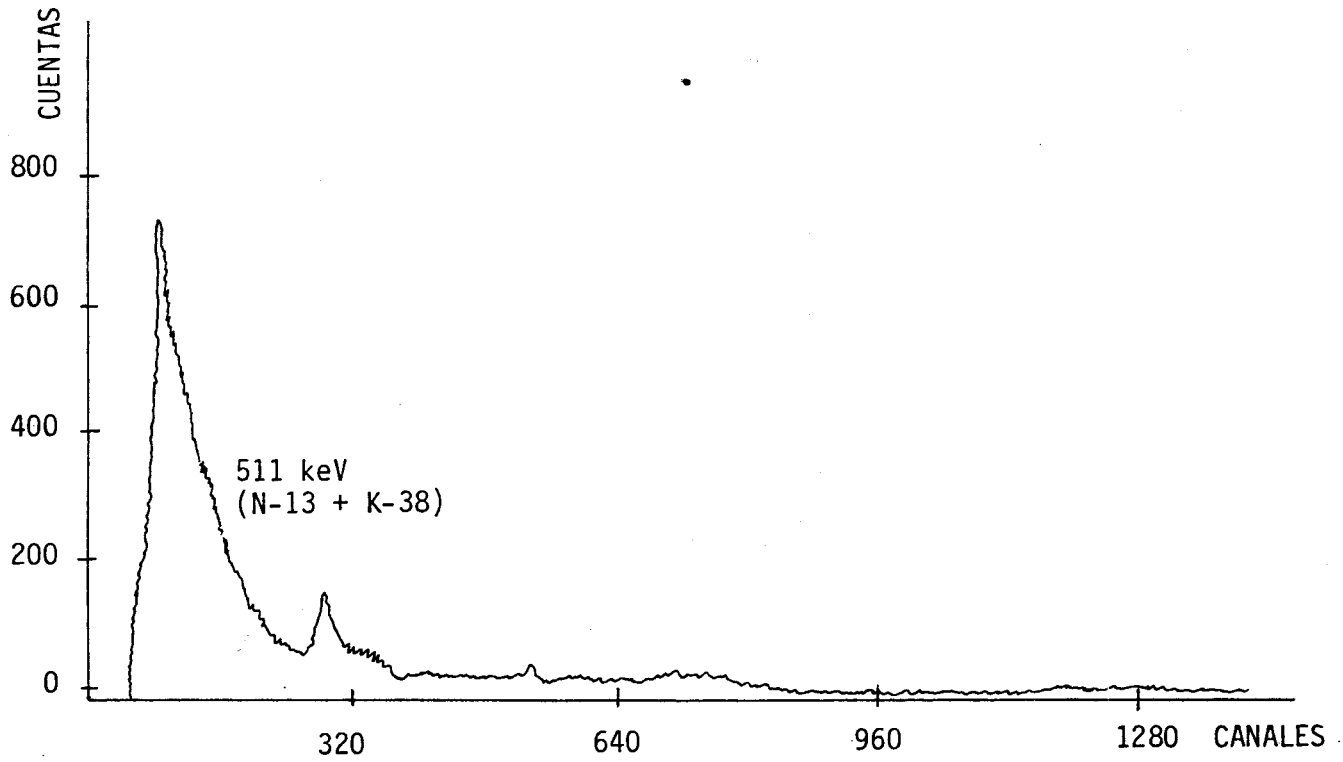

FIG. IV.5 Espectro de un patrón de potasio

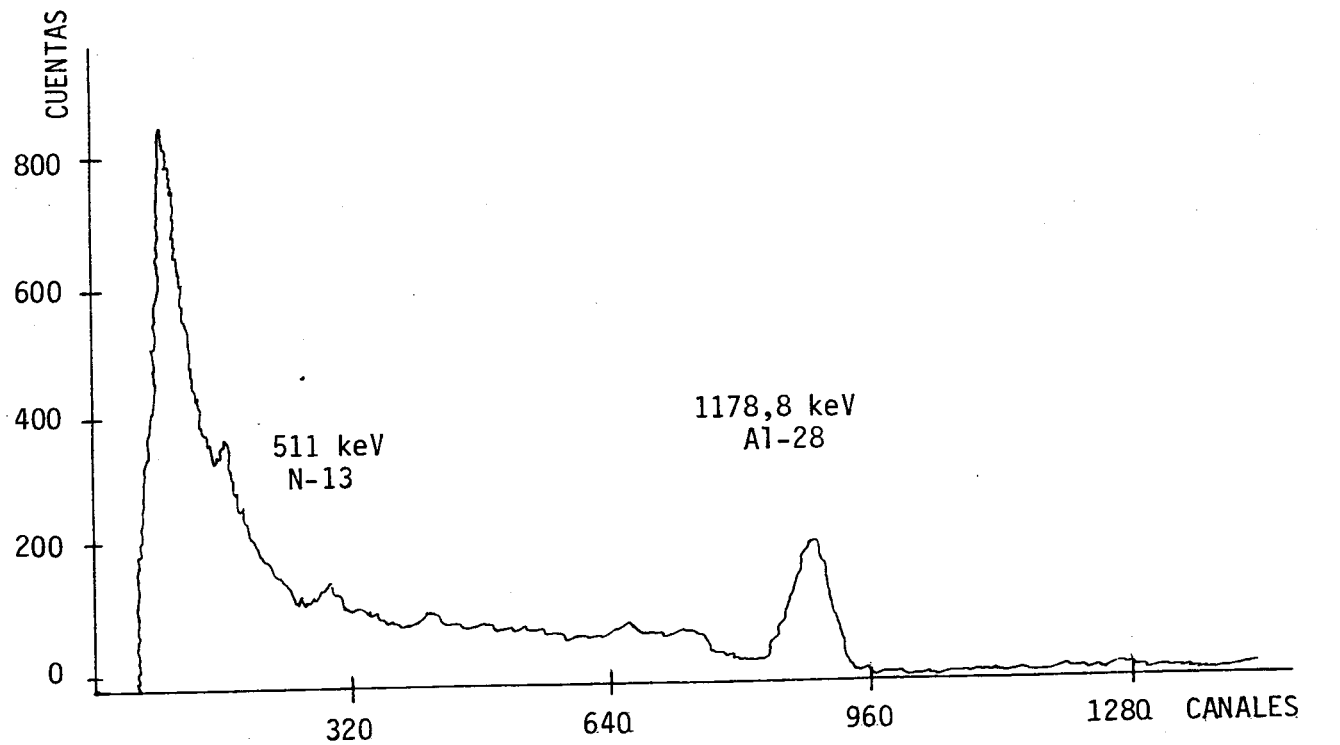

FIG. IV.6 Espectro de un patrón de silicio

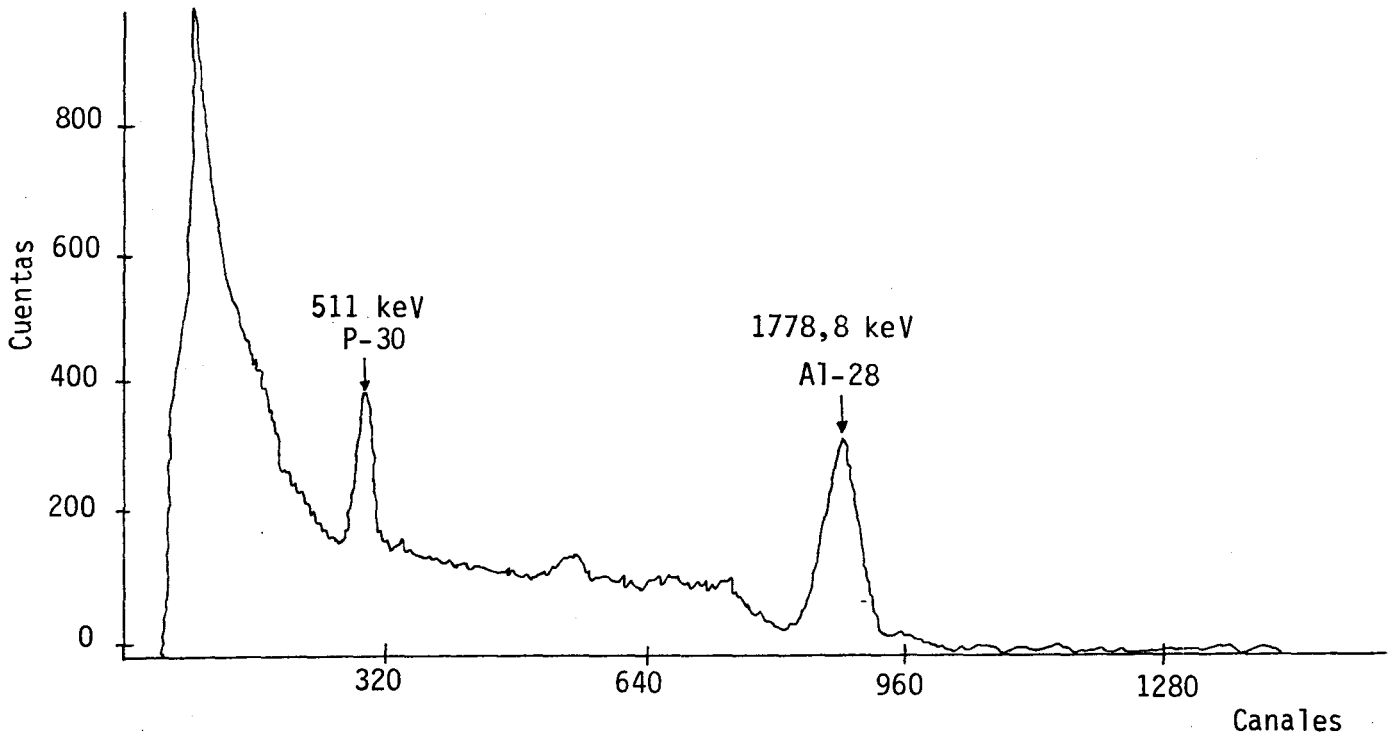

FIG.IV.7 Espectro típico de la muestra de fósforo para determinar el factor de corrección en la determinación de nitrógeno

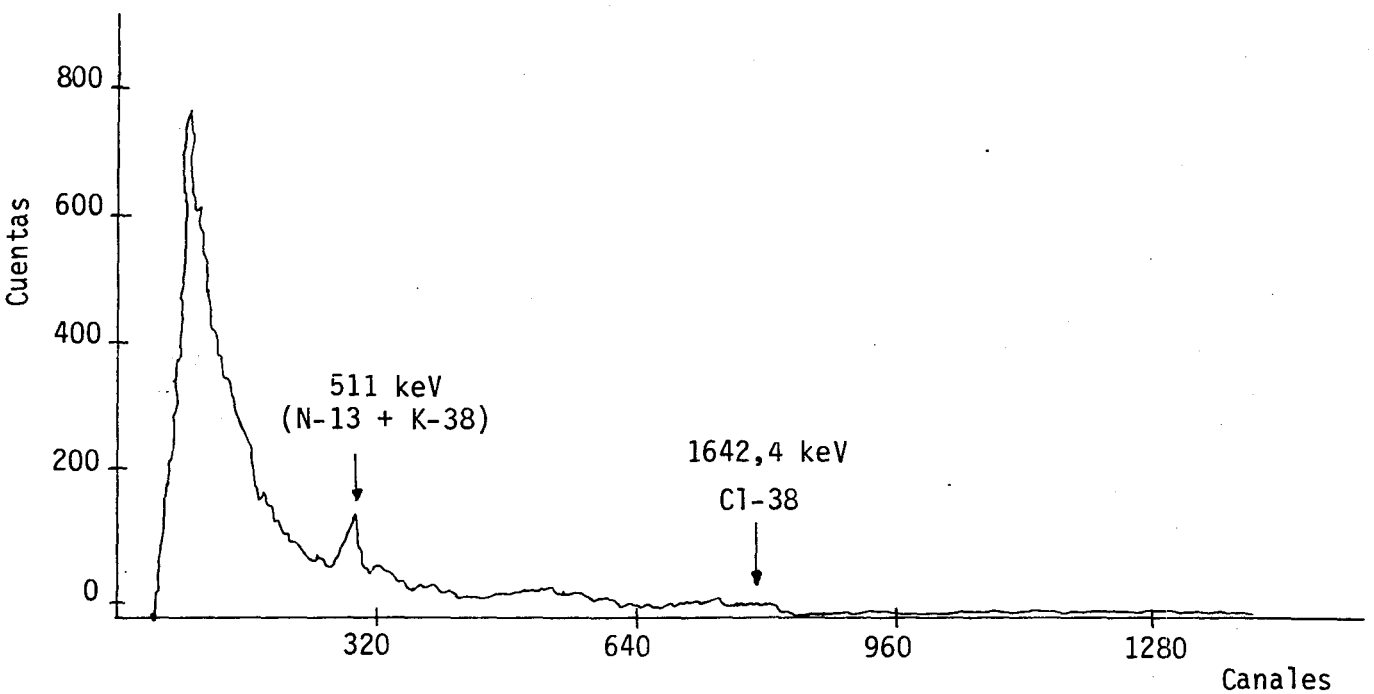

FIG.IV.8 Espectro típico de la muestra de potasio para determinar el factor de corrección en la determinación de nitrógeno

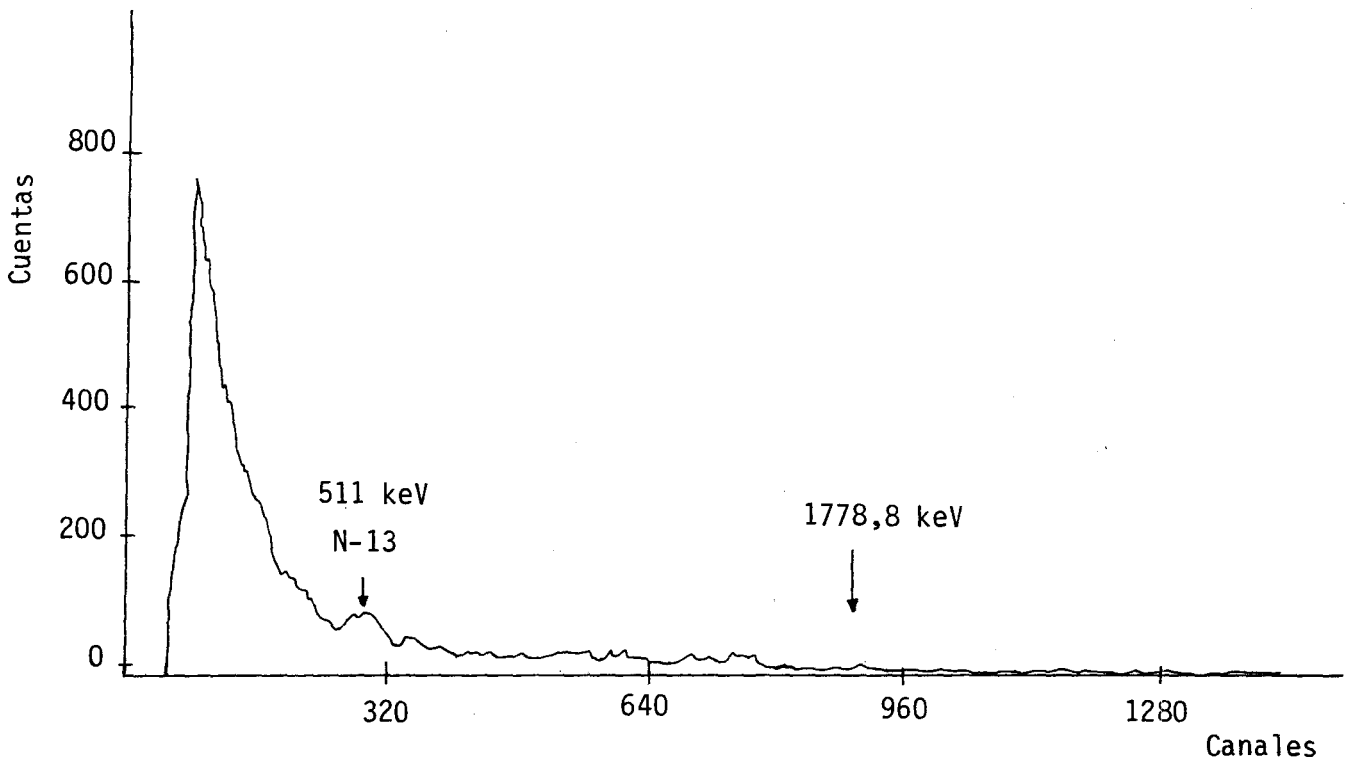

FIG.IV.9 Espectro típico del $CaCO_3$

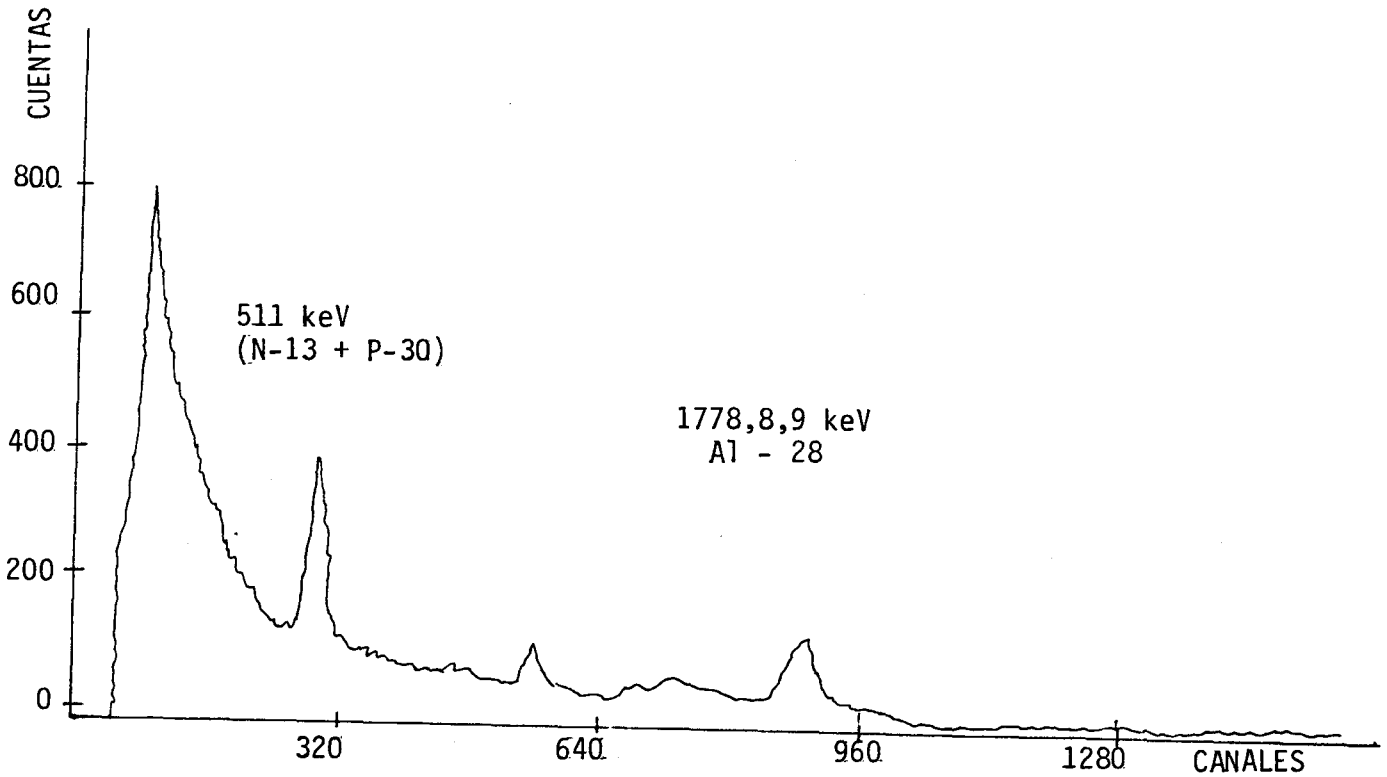

FIG. IV.10 Espectro típico de la muestra de Cañihua

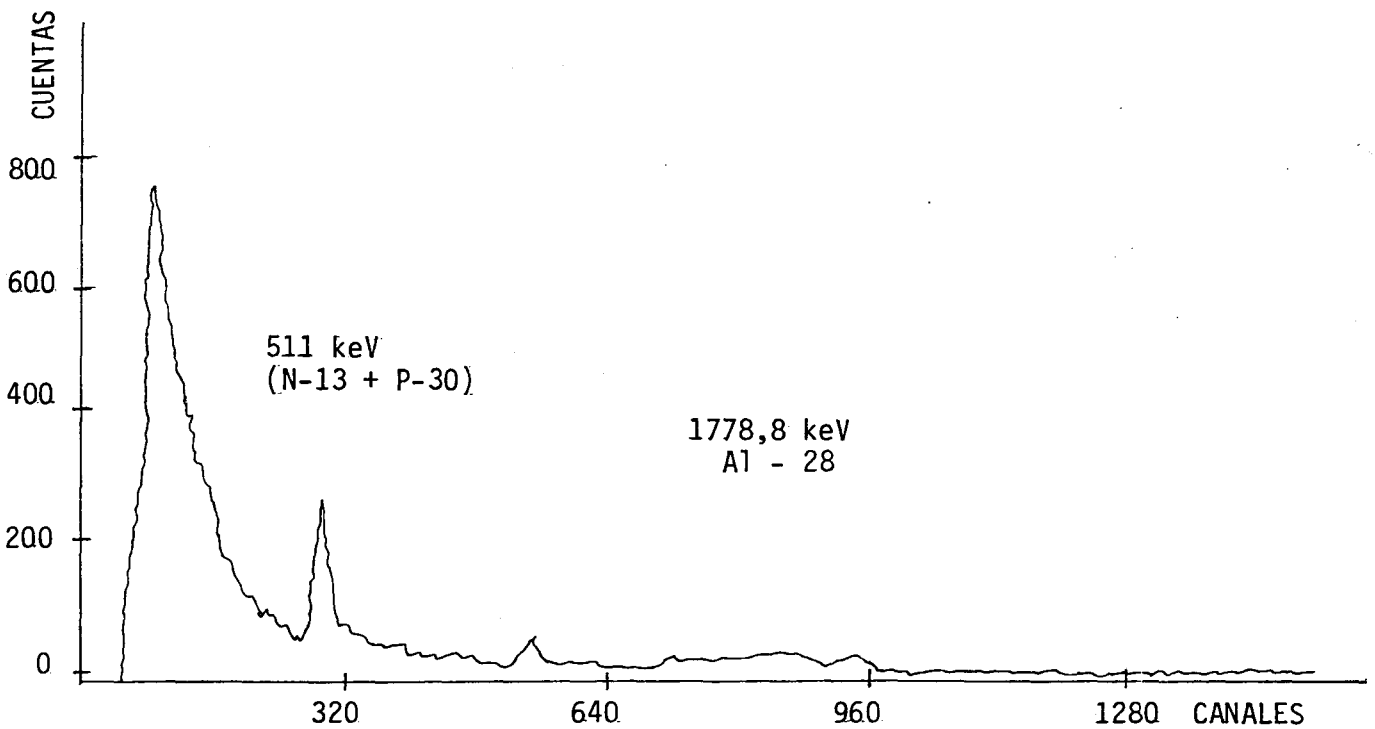

FIG. IV.11 Espectro típico de la muestra de trigo

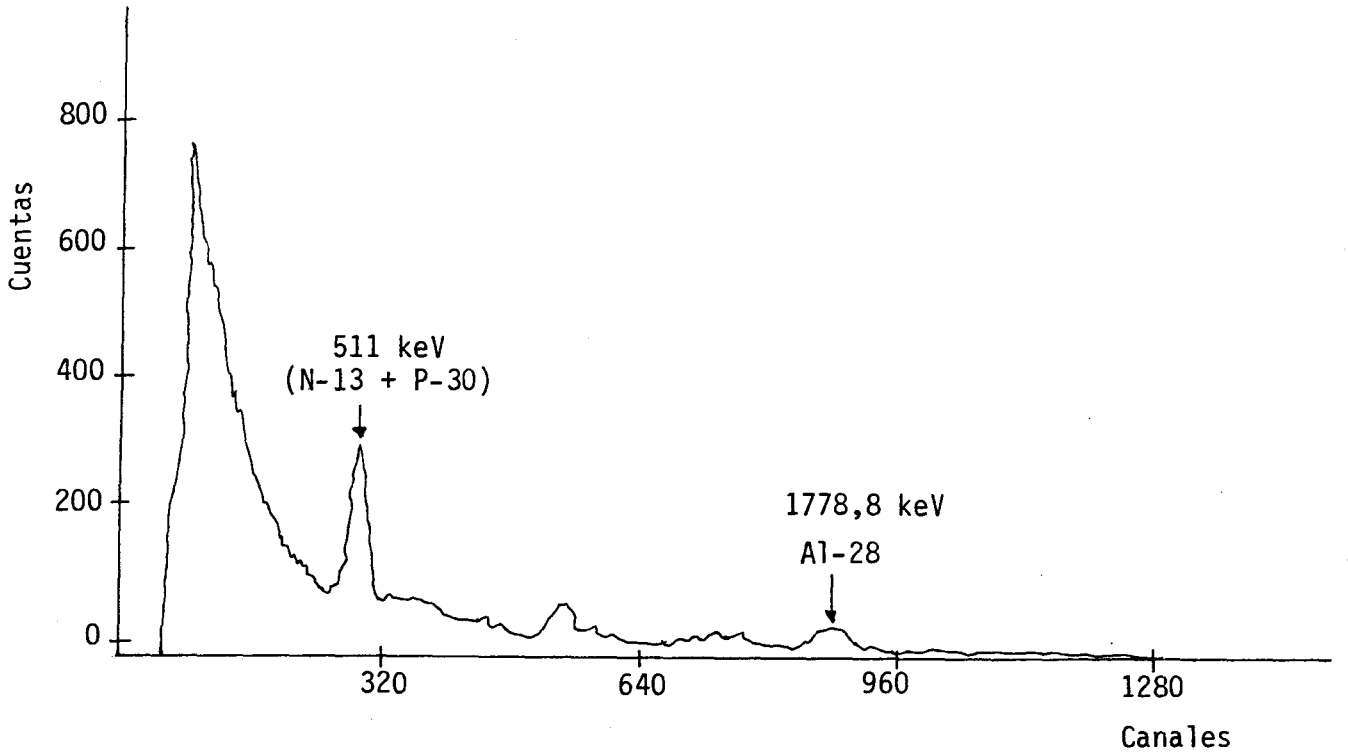

FIG. IV.12 Espectro típico de la muestra de maíz

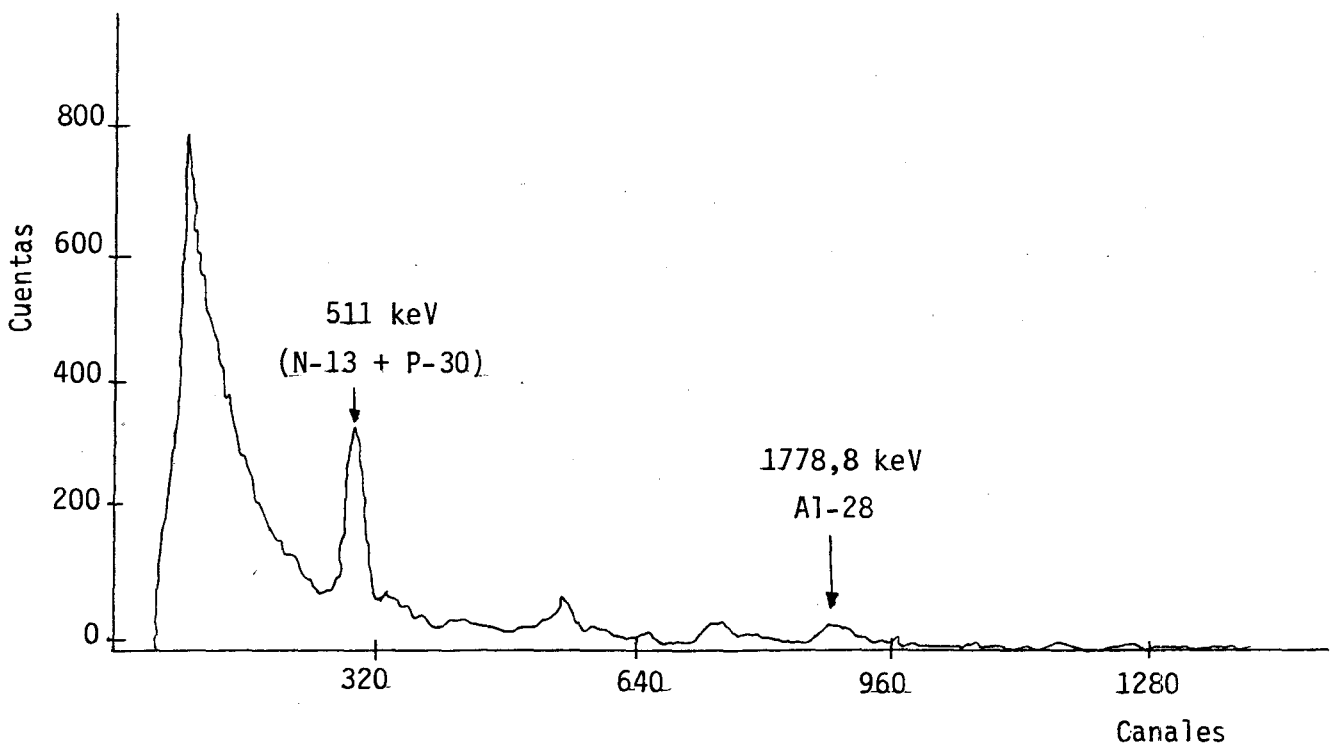

FIG. IV.13 Espectro típico de la muestra de quinua

TABLA IV.1

Datos de la Curva de Calibración para el P

CONCENTRACION	ACTIVIDAD ESPECIFICA ± ERROR BASADO EN LA ESTADISTICA DE CONTAJE
(%)	(cuentas/g.F_k)
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 IV.2

Datos para la Curva de Calibración para el N

CONCENTRACION	ACTIVIDAD ESPECIFICA ± ERROR BASADO EN LA ESTADISTICA DE CONTAJE
(%)	(Cuentas/g.F_k)
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

IV.14 se puede observar la gráfica, la cual presenta un coeficiente de correlación r = 0,9996.

En la tabla IV.2 se presenta los datos empleados para poder graficar la curva de calibración para el nitrógeno. En la fig IV.15 se puede observar dicha gráfica, la cual presenta un coeficiente de correlación r = 0,9994.

Para el estudio de la reproducibilidad del método se irradió 6 veces una muestra de kiwicha en las mismas condiciones; en la tabla IV.3 y IV.4 se muestra los resultados, habiéndose obtenido, para el caso del fósforo una desviación estandard relativa de 6,82%, y para el caso del nitrógeno una desviación estandard relativa de 2,85%. La reproducibilidad obtenida es aceptable y, como se observa viene limitada por la estadística de contaje.

La verificación de la exactitud del método se llevó a cabo analizando el material de referencia H-8 (riñón de caballo), el cual es un material facilitado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), con la finalidad de que se pueda contar con un patrón certificado de P. El Organismo facilita el material de referencia con un certificado (Apéndice F), el cual presenta el resultado promedio de 50 análisis por diferentes técnicas de laboratorio, estos análisis han sido realizados en Laboratorios Internacionales. En la tabla IV.5 se muestra el resultado experimental, comparándolo con el valor obtenido con el del certificado se observa una excelente concordancia.

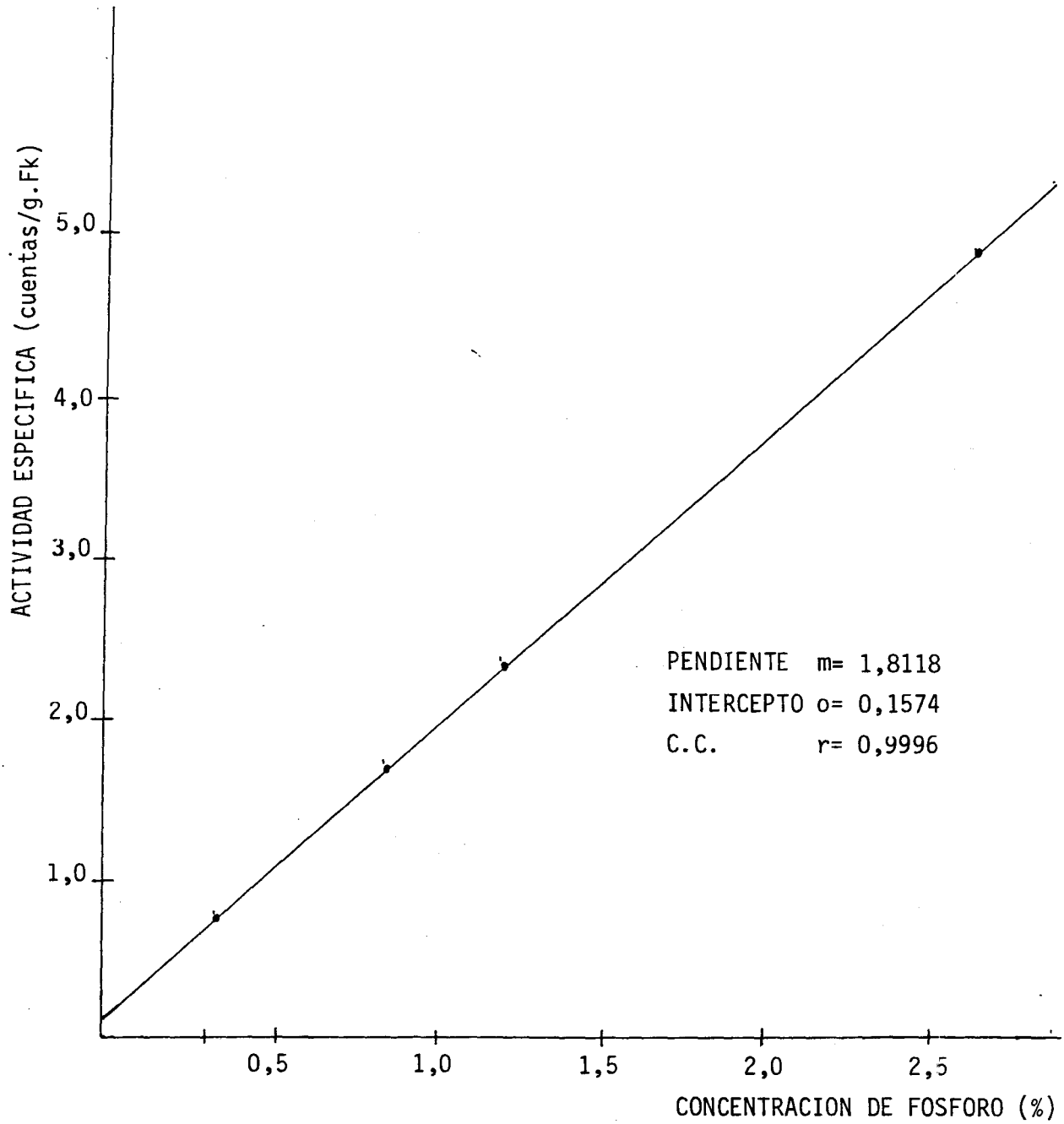

FIG. IV.14 CURVA DE CALIBRACION DEL FOSFORO

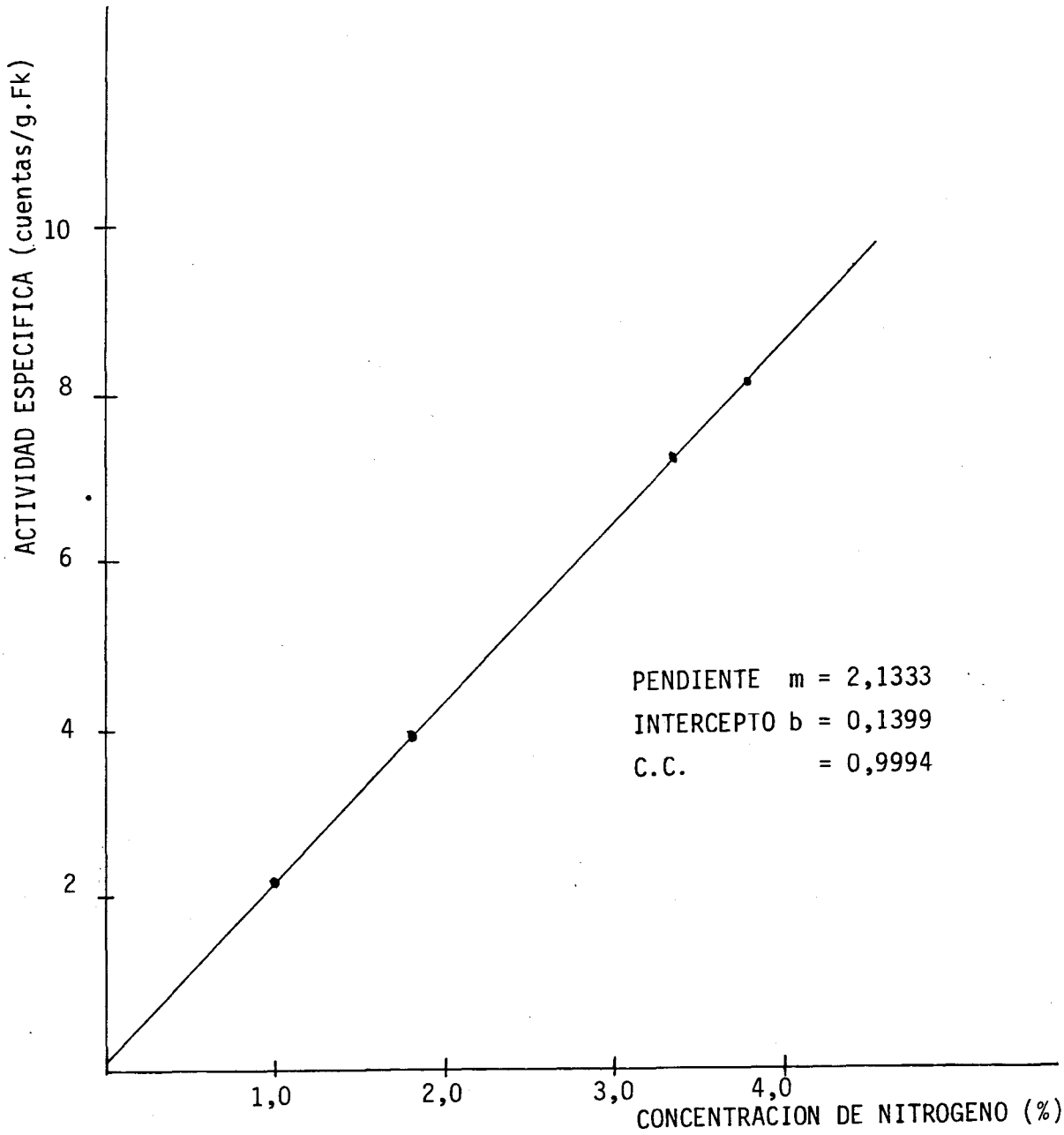

FIG. IV.15 CURVA DE CALIBRACION DEL NITROGENO

TABLA IV.3

Reproducibilidad del método para el P

IRRADIACION N°	ACTIVIDAD ESPECIFICA ± ERROR BASADO EN LA ESTADISTICA DE CONTAJE. (cuentas/g.F_k)		
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

$$\bar{X} = 1,158$$

$$\sigma_{n-1} = 0,079$$

$$\frac{\sigma_{n-1}}{\bar{X}} \times 100 = 6,82\%$$

TABLA IV.4

Reproducibilidad del método para el N

IRRADIACION N°	ACTIVIDAD ESPECIFICA ± ERROR BASADO EN LA ESTADISTICA DE CONTAJE (cuentas/g.F_k)		
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 IV.5

Concentración medida y certificada del P en material de referencia del OIEA

MATERIAL DE REFERENCIA	CONCENTRACION DE P EN %	
	medido +	Certificado
H-8	1,07 ± 0,31	1,12 ± 0,06

+ Resultado promedio de 3 análisis

TABLA IV.6

Datos para determinar la Contribución debido a los interferentes en el fotopico de 511 keV

CONTRIBUCION	FACTORES PARA DETERMINAR EL AREA DE 511 keV DEBIDO A LA CONTRIBUCION
Envase	(1,0919 ± 0,3988) cuentas/g.F_k
Matriz	(0,8419 ± 0,2783) cuentas/g de O.F_k
Fósforo	$r = \frac{F_{k_{Al-28}}}{F_{k_{P-30}}} \times \frac{A_{511}}{A_{1780,8}} = 0,3223^*$

* Para el caso del fósforo, se presenta solamente una relación

$$A_{511} = r \times A_{1778,8}$$

En el estudio de interferencias, en la determinación del nitrógeno mediante el AAN, se evaluó la contribución del envase, del fósforo y de la matriz.

La evaluación de la contribución del envase, producida por las reacciones nucleares $^{13}C(p,n)^{13}N$, $^{12}C(p,\gamma)^{13}N$ debido a los protones de retroceso, se pudo realizar mediante la irradiación de envases vacíos, obteniéndose una actividad específica promedio (tabla IV.6), factor que permite determinar la contribución de cualquier envase en la muestra.

La evaluación de la contribución del P-30 debido a la emisión de positrones se pudo realizar, mediante la preparación de un patrón de P, el reactivo utilizado fue $Ca_3(PO_4)_2$ y como matriz $CaCO_3$, este patrón fue irradiado tres veces en las mismas condiciones, obteniéndose un factor promedio de áreas corregido por el factor de flujo (F_k) tabla IV.6. Factor que permite determinar el área del pico de 511 keV debido al P-30.

La evaluación de la contribución de la matriz (glucosa), producida por las reacciones nucleares $^{16}O(p,\alpha)^{13}N$, $^{12}C(p,\gamma)^{13}N$, debido a los protones de retroceso de la matriz y el envase, se pudo realizar, mediante la irradiación de una matriz (glucosa) pura, obteniéndose un factor promedio de tres irradiaciones (Tabla IV.6). Para lo cual fue necesario previamente determinar el contenido de oxígeno en las muestras de cereales, y de los patrones de glucosa. Esto se efectuó empleando la reacción $^{16}O(n,p)^{16}N$. En la tabla IV.7 se

TABLA IV.7

Datos obtenidos de la Determinación de Oxígeno en los Cereales por Análisis por Activación

MUESTRA	% DE OXIGENO EN LA MUESTRA +
Quinua	47,49
Trigo	50,07
Cañihua	45,10
Maíz	51,07

+ Resultados corregidos previamente, por el oxígeno proveniente de la humedad de la muestra.

TABLA IV.8

Determinación de Humedad en las muestras de Cereales

MUESTRA	% DE HUMEDAD
Quinua	9,48
Trigo	11,76
Cañihua	10,76
Maíz	12,27

TABLA IV.9

Datos para la Curva de Calibración del K

CONCENTRACION (%)	ACTIVIDAD ESPECIFICA ± ERROR BASADO EN LA ESTADISTICA DE CONTAJE (cuentas/g.F_k) +
0,280	0,506 ± 0,348
0,582	0,589 ± 0,215
2,044	1,233 ± 0,679
4,920	1,780 ± 0,225

Ecuación de la Curva de Calibración

Pendiente m = 0,2761

Intercepto b = 0,4867

c.c. r = 0,9792

+ Resultado promedio de tres análisis.

presenta los resultados promedio de 3 análisis. Como las muestras determinadas han sido húmedas, fue necesario determinar previamente la humedad de la muestra. En la tabla IV.8 se reporta los resultados de humedad.

Para poder determinar la concentración mínima de potasio que interfiere en el fotopico de 511 keV, se realizó una curva de calibración, en la tabla IV.9 se puede apreciar los resultados, observándose un coeficiente de correlación r = 0,9792 (fig IV.16). El límite de detección determinada en base a la curva de calibración es de 0,919% de K /31/. El contenido de potasio en cereales es menor del 0,9% /11/, luego entonces el potasio no interfiere en la determinación del nitrógeno.

En la tabla IV.10 se muestra los resultados obtenidos en la determinación de N en cereales conjuntamente con los resultados obtenidos por el Método Convencional de Kjeldahl. En la tabla IV.11 se muestra los resultados obtenidos en la determinación de P en cereales conjuntamente con los resultados obtenidos por el método convencional de análisis de P (Método Espectrofotométrico). Estos resultados podrían ser mejorados si se irradiaría las muestras a un mayor flujo, desgraciadamente el Generador no trabaja a las condiciones de diseño (III.1.1.). Por otra parte el blanco tritiado, debido a su costo, se emplea hasta su mínima actividad; esto perjudica la sensibilidad del método, pues como sabemos a mayor actividad del blanco, se obtendrá mejores resultados.

En la fig. IV.17 se puede observar la gráfica de la recta

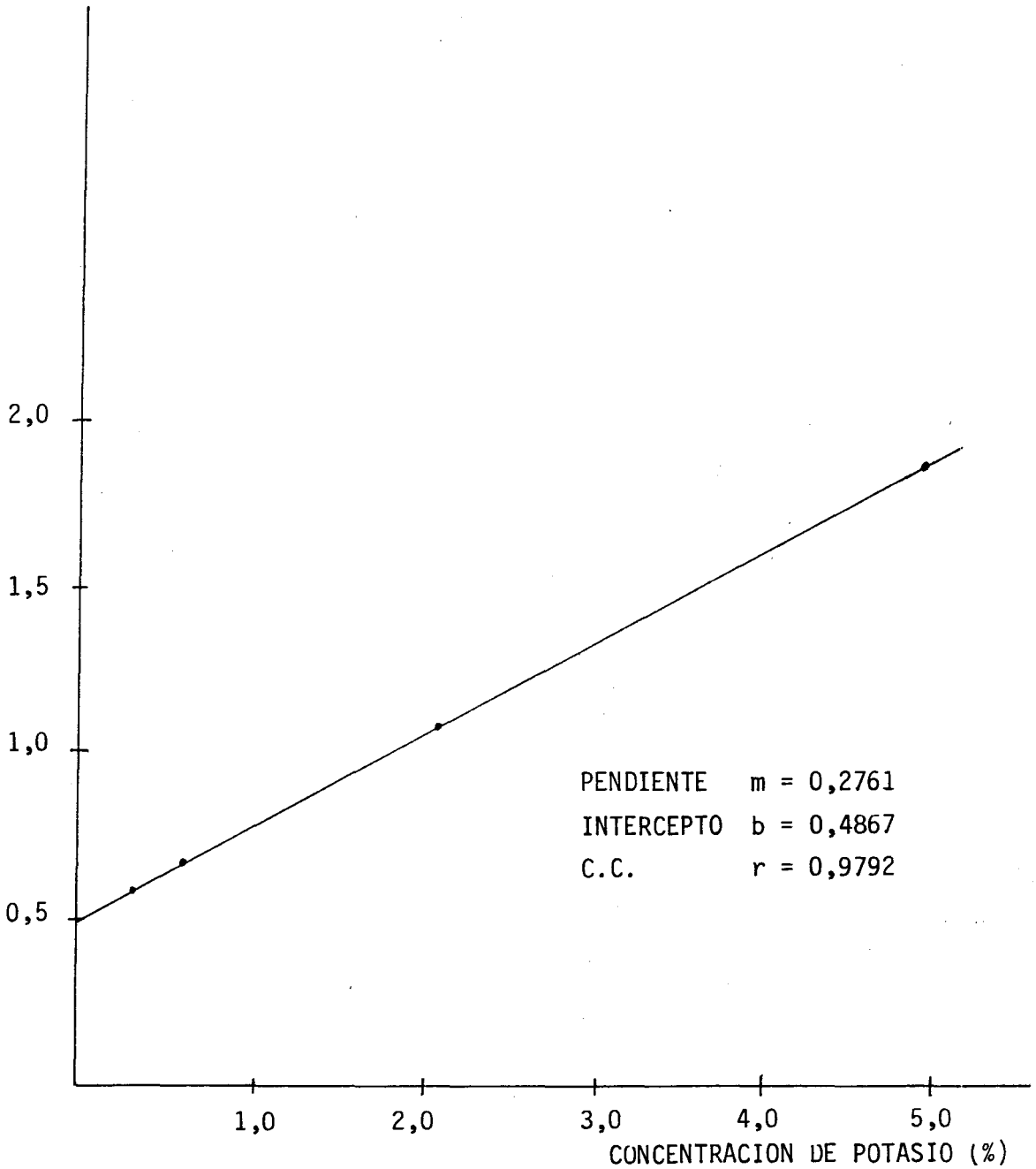

FIG. IV.16 CURVA DE CALIBRACION DE POTASIO

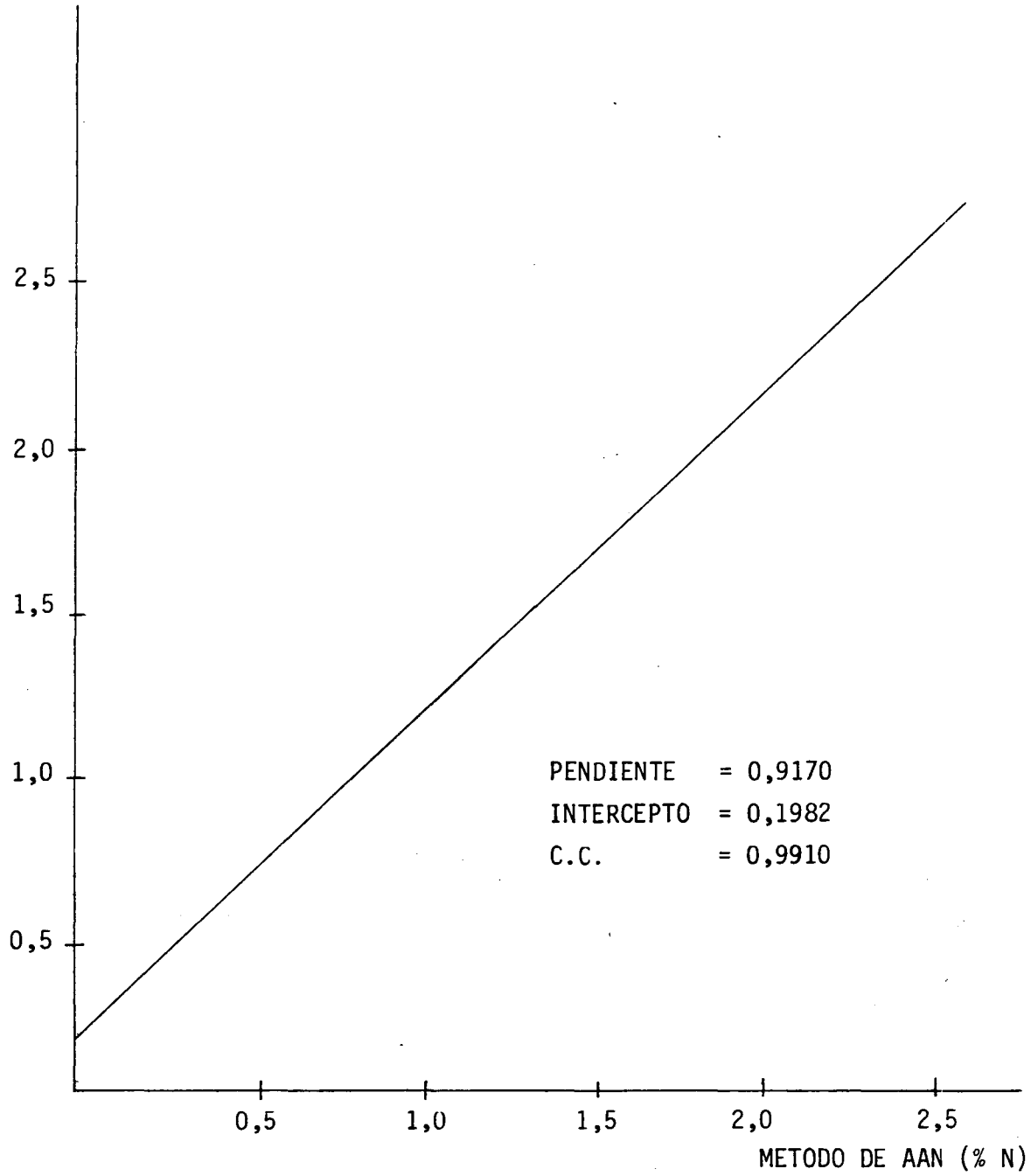

FIG. IV.17 GRAFICA DE LA RECTA DE CORRELACION PARA EL CONTENIDO DE NITROGENO EN CEREALES

TABLA IV.10

Concentración de Nitrógeno en Muestras de Cereales

MUESTRAS	CONCENTRACION DE N EN %	
	POR AAN	POR KJELDAHL
Cañihua	1,738 ± 0,126	1,866 ± 0,926
Trigo	1,583 ± 0,286	1,595 ± 0,792
Maíz	2,338 ± 0,355	2,326 ± 1,155
Quinua	1,306 ± 0,087	1,393 ± 0,690

TABLA IV.11

Concentración de Fósforo en Muestras de Cereales

MUESTRAS	CONCENTRACION DE P EN %	
	AAN	ESPECTROFOTOMETRIA
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
Quinua	0,451 ± 0,038	0,449 ± 0,109

de correlación para el contenido de nitrógeno en cereales entre el método de Kjeldahl y el método de AAN de 14 MeV. Esta recta presenta un coeficiente de correlación r = 0,9913.

En la fig IV.18 se puede observar la gráfica de la recta de correlación para el contenido de fósforo en cereales entre el método espectrofotométrico y el método de AAN de 14 MeV. Esta recta presenta un coeficiente de correlación r = 0,9920.

Los límites de detección determinada, en base a la curva de calibración, para el nitrógeno y el fósforo son respectivamente /31/:

0,275% de N y 0,091% de P

Estos límites de detección son susceptibles de ser mejorados si se trabaja un mayor flujo neutrónico lo cual redundaría en mayor costo analítico debido a que se reduciría la vida útil del blanco.

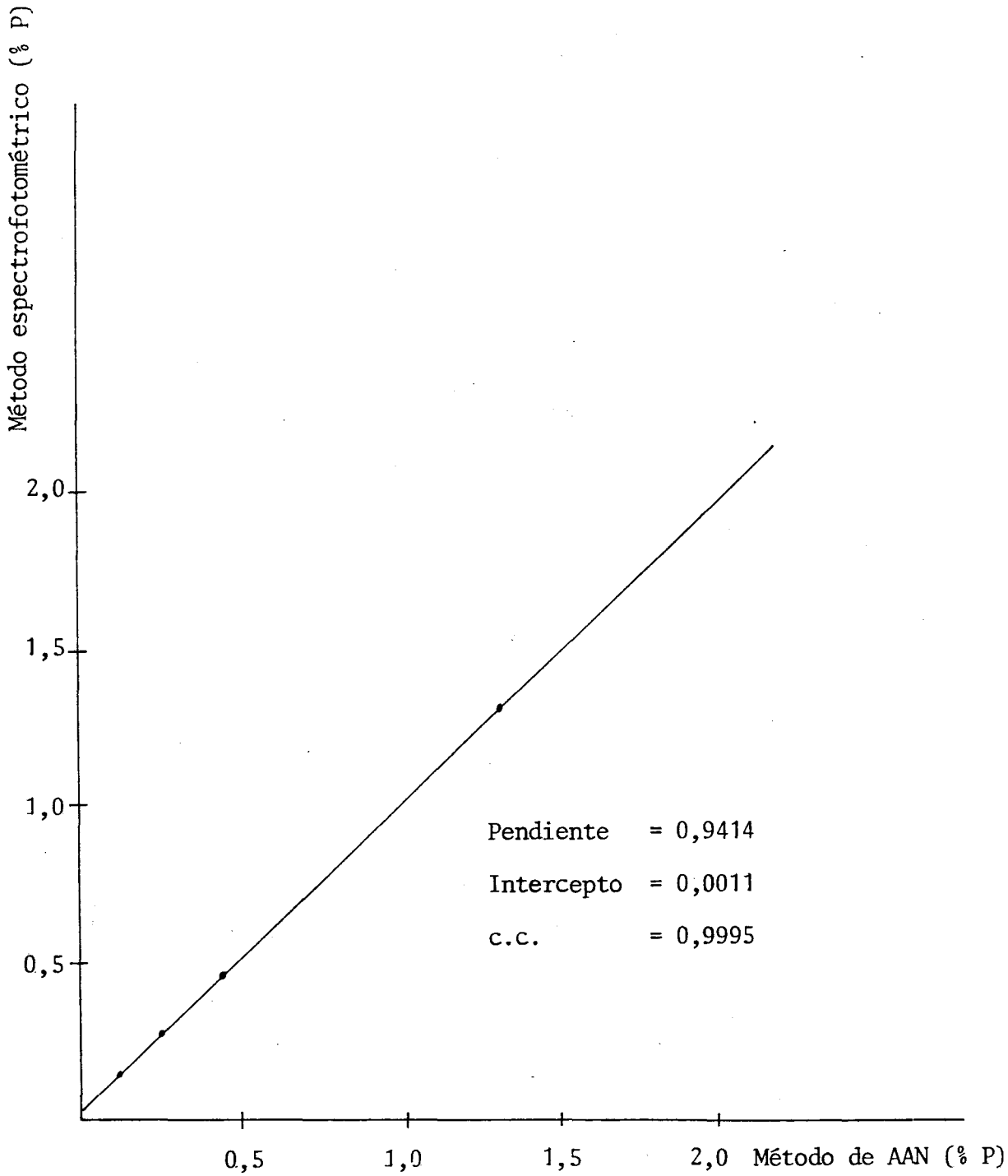

FIG. IV.18 GRAFICA DE LA RECTA DE CORRELACION PARA EL CONTENIDO DE FOSFORO EN CEREALES

IV.2. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un método para el análisis simultáneo no destructivo de Nitrógeno y Fósforo en Cereales, empleando la técnica de Análisis por Activación Neutrónica, usando un Generador de Neutrones de 14 MeV como fuente de neutrones.

En la determinación de Fósforo, no se presentan interferencias por parte de otros elementos que se encuentran presentes en las muestras de los cereales, debido a las características nucleares de estos elementos potencialmente interferentes y a sus concentraciones en granos. En cambio en la determinación de Nitrógeno, si presenta interferencias potenciales, contribuyendo estas interferencias, en un 30% aproximadamente del área del pico de 511 keV, esta contribución se debe al envase, la matriz y al P-30.

La técnica de AAN, brinda la ventaja de llevar a cabo el análisis sin destrucción de la muestra, lo que permite que el método sea más exacto que los métodos convencionales.

El tiempo que demora un análisis total por muestra de cereal es menos de 1 hora, este hecho permite concluir que la técnica de Análisis por Activación Neutrónica es más rápida que cualquier otra técnica de Análisis Químico que implique un tratamiento químico previo.

El método desarrollado es simple y muestra una buena reproducibilidad y exactitud, encontrándose libre de errores debido a que la muestra no es sometida a ningún tratamiento químico o térmico previo al análisis.

El costo del análisis por el método de AAN es más cómodo que el costo de análisis por los métodos convencionales, tomando en consideración que se cuenta con un Generador de Neutrones en el Instituto Peruano de Energía Nuclear.

BIBLIOGRAFIA

1.- COTTON Y WILKINSON, Química Inorgánica Avanzada
Editorial Limusa S.A., 1978. MEXICO

2.- GEORGE L. CLARK. Enciclopedia de Química
Ediciones Omega S.A.
Casanova 220 Barcelona. 1961

3.- EDWIN T. MERTZ. Elementary Biochemistry
Burgets Publishing Company
2nd Edition 1962 pág 55, 214, 233

4.- A.E. FERSMAN, Geoquímica Recreativa
Editorial MIR-MOSCU. 1973
Tercera Edición. pág 109

5.- Diccionario Enciclopédico
Séptima Edición. Tomo IV
ESPASA-CALPE S.A. MADRID. 1957

6.- ROBERT THORNTON MORRISON Y R.N. BOYD. Química Orgánica
Editorial Fondo Educativo Interamericano S.A.
2da. Edición en español. 1985 pág 1150-1153

7.- V.M. POTAPOV Y S.N. TATARINCHIK. Química Orgánica
Editorial MIR-MOSCU. 1983
Segunda Edición. pág 296, 454.

8.- Ministerio de Salud, Instituto Nacional de la Salud, Instituto Nacional de Nutrición
La Composición de los Alimentos Peruanos
Quinta Edición LIMA 1975 pág 5-29

9.- MARTIN JR. DAVID W. Y OTROS. Bioquímica de Harper
Edición Décima. pág 673.

Editorial El Mundo Moderno. MEXICO. 1980

10. J.R. GEIGY, Documenta Geigy Tablas Científicas
Quinta Edición. pág 272
Impreso por la Sociedad Alianza de Artes Gráficas
Barcelona-ESPAÑA. 1963

11. E.PRIMO YUFERA. Química Agrícola III Alimentos
ZAIROS 13
Sección I. Tecnología de los Productos Alimenticios (4)
Editorial Alambra. 1984. pág 26-32, 38-46.

12. WILLIAN HORWITZ
Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC).
Published by the Association of Official Analytical Chemists.
Thirteenth Edition. 1980. pág 16

13. FISKE Y SUBBAROW, Colorimetric Determination of Phophorus.
J.Biol.Chem. 66,375 (1925).

14. FOSTER DEE SNELL AND FRANK M. BIFFEN
Commercial Publishing Company, INC
New York. 1964. 2nd Edition. pág 201-205

15. Catálogo de Fisher 88 Instrumentation Laboratory
1987 Fisher Scientific. pág 1120, 1624, 1625

16. ANTONIO TRAVESI. Análisis por Activación Neutrónica
Servicio de Publicaciones de la J.E.N.
MADRID 1975. pág 96-318

17. GERHARD ERDTMANN AND HERMANN PETRY
Nuclear Activation Analysis
Treatise on Analytical Chemistry

Second Edition. Part I. Volume 14
Edited by Philip J. Elving
Copyright 1986 by John 7. Sons, Inc., New York
pág 425-446, 544-546.

18. R.A. DIAZ, A.Z. NAGY, L. BAKOS, J.C. SORIA
Determinación de Fósforo y Potasio en hojas de Caña de Azúcar con Neutrones de 14 MeV
NFKI-1979-21
Hungarian Academy of Sciences
Central Research Institute for Physics. BUDAPEST

19. R.A. SRAPENIANTS, A.V. SIDOROV, N. MIROSHNIKOVA
Radiactivation method for simultaneous determination of Nitrogen, Phosphorus and Potassium content in plants and fertilizers
United States Patent 4, 268, 754. Mayo 19, 1987.

20. CHR. SEGEBADE
Simultane Bestimmung von N, Mg, Si, P und K in Pflanzenmaterial durch 14 MeV-Neutronenaktivierungsanalyse
Z. Anal. Chem. 284, 23-29 (1977)- C by Springer-Verlag 1977.

21. Y. MAO, W.D. EHMANN, AND W.R. MARKESBERY
Simultaneous determination of P and N in Human Tissue by 14 MeV.
Nuclear Instruments and Methods in Physics
Research B24/25 (1987) 1003-1005
North Holland. Amsterdam

22. L.S. CHUNG
Elemental Analysis of Samples using 14 MeV Neutrons and Charged Particles
Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol 54, N°1-2 (1979) 241-254.

23.- JEAN - PIERRE GARREC

Analyse "Non Destructrice" des principaux constituants de la matiere vegetale apres irradiation aux neutrons de 14 MeV Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble

Rapport CEA-R-3636. 1968

24.- M.WASEK, S. STERLINSKI

Blank Evaluation in Nitrogen determination in seed grains by 14 MeV Neutron Activation Analysis

Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol. 109 N°2 (1987) 373-381

25.- CH. L. NDIOKWERE AND P. JERABEK Analytical Data

A study of some nuclear reaction interferences in determination of Nitrogen content of plant materials by 14-MeV Neutron-Activation Analysis.

Talanta, Vol.30, N°5, pp, 377-380, 1983.

Printed in Great Britain. All rights reserved

26.- T.S. MA, C.Y. WANG

Organic Elemental Analysis

Anal. Chem. 1984, Vol. 56, N°5 April 1984. pp 88R-86R

C. 1984 American Chemical Society.

27.- R. BEJARANO; P. MENDOZA, R. ESPINOSA

Determinación de Nitrógeno y Fósforo en Kiwicha empleando Análisis por Activación en un Generador de Neutrones.

Resúmenes de los trabajos del Vigésimo Sexto Congreso Peruano de Química.

Realizado en Lima del 8 al 13 de Octubre de 1989.

28.- GERHARD ERDTMANN

Neutron Activation Tables
Kernchemie in Einzeldarstellungen. Volume 6
Weinheim; New York; Verlag Chemie, (1976)
Printed in Germany, pág. 23-24, 28-29, 33.

29.- J.R. VOGT. W.D. EHMANN
Proc. Int. Conf. on Modern Trends in Activation Analysis
1965.

30.- A. ARBILDO, R. ESPINOSA, C. POMA, J. EYZAGUIRRE y H. HINOSTROZA. Determinación de oxígeno en carbones empleando análisis por activación con neutrones de 14 MeV
Informe Nuclear, Vol. 5, N°1, Enero 1989, pág. 67-78.

31.- J.C. MILLER and J.N. MILLER
Statistics for Analytical Chemistry
Ellis Horwood Limeted Publishers - Chichester
Halsted Press a division of John Wiley & Sons
New York - Chichester - Brisbane - Toronto 1988.

APENDICE A

PROTEINAS

PROTEINAS

Las proteínas son compuestos químicos de peso molecular elevado, formadas por cadenas de aminoácidos, los cuales están unidos por enlaces peptídicos.

La composición química de las proteínas es la siguiente:

ELEMENTO QUIMICO	% EN PESO
Carbono	50 - 55
Oxígeno	20 - 23
Nitrógeno	12 - 20
Azufre	2 - 5
Hidrógeno	0 - 7
Fósforo	0 - 3

Es tan característica la presencia de nitrógeno en las proteínas y además su cantidad es tan constante (16%) que los términos nitrógeno y proteínas a menudo se usan indistintamente. Sólo es suficiente multiplicar por el factor 6,25 el contenido de nitrógeno total, para poder obtener el contenido de proteínas.

Se considera el factor 6.25 en general, porque el nitrógeno en el alimento representa en su mayor parte nitrógeno proteínico, pues el nitrógeno no proteínico (aminoácidos libres, bases nitrogenadas, ácidos nucleínicos, etc.) es insignificante. Del mismo modo, en el organismo, el nitrógeno total está formado prácticamente por nitrógeno proteínico; el 20% del peso húmedo de los tejidos está formado por proteínas y, en cambio, la urea, la creatinina, el ácido úrico y otros compuestos nitrogenados no proteínicos forman menos del 1% del peso total de las células.

Actualmente se reporta un factor mucho menor, en alimentos que se conoce el aminoácido mayoritario. Así en la tabla I.6 observamos algunos valores para algunos cereales.

APENDICE B

DETECTORES

DETECTORES

1.- RADIACION ALFA

- Cámaras de Ionización
- Contadores Proporcionales
- Geiger - Muller
- Barrera de Superficie

2.- RADIACIONES BETA

- Centelleo Líquido
- Geiger - Muller con ventana
- Contadores Proporcionales
- Cámaras de Ionización

3.- RADIACIONES GAMMA

- Centelleo
- Semiconductor
- Geiger - Muller (baja eficiencia)
- Centelleo líquido

DESCRIPCION DE ALGUNOS DETECTORES

B.1.- DETECTOR DE CENTELLEO

Una importante consideración a tener en cuenta en el montaje de un detector de centelleo es la de procurar una eficiente transmisión de luz desde la sustancia fluorescente al cátodo del fotomultiplicador.

En la fig. B.1 se muestra el acoplo de un cristal de NaI (Tl) y un fotomultiplicador para la constitución de un detector de radiación gamma.

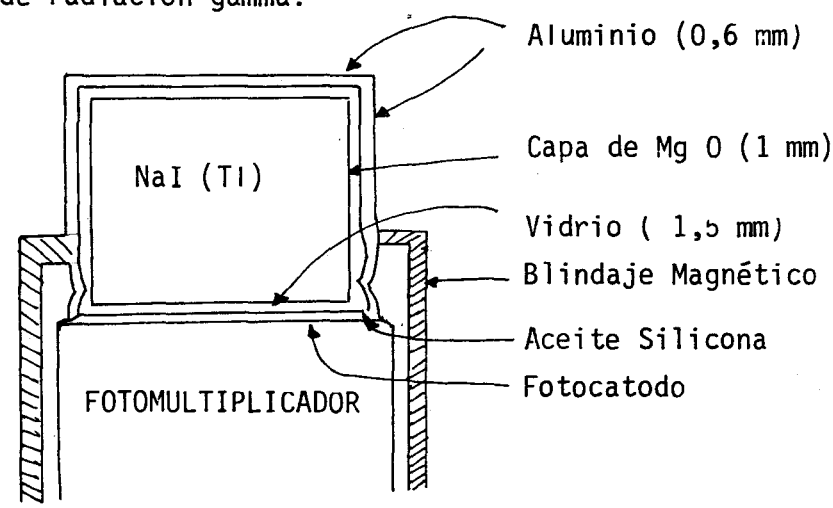

Fig.B.1 Acoplo de un cristal de NaI(Tl) a un fotomultiplicador.

El cristal se encuentra herméticamente encapsulado para evitar su contacto con la humedad del ambiente. Una de las paredes de la cápsula está constituída por un vidrio plano y transparente y las restantes suelen ser de aluminio de 6 ó 7 décimas de milímetro de espesor, interiormente recubiertas por una capa de óxido de magnesio encargada de reflejar y difundir, sin absorción apreciable, la luz que sobre ella inci-

de. La cara de vidrio transparente se acopla a la superficie catódica plana del fotomultiplicador por intermedio de una delgada capa de aceite muy transparente y de alta viscosidad (por ejemplo aceite de silicona); esto asegura un índice de refracción uniforme en toda la superficie de contacto entre el cristal y el fotomultiplicador, y con ello una eficiencia de transmisión luminosa hasta el fotocátodo prácticamente igual a la unidad. Tras su difusión múltiple por las paredes recubiertas de óxido de magnesio, la luz provocada por la absorción de un fotón gamma se repartirá prácticamente por toda la superficie del fotocátodo, independientemente del punto o zona del cristal donde hubiera sido inicialmente producida.

Para lograr una mayor eficiencia de detección gamma en el estudio de disoluciones radiactivas conviene disponer de un llamado "cristal de pozo" de NaI(Tl).

La espectroscopía de radiación gamma constituye la aplicación más importante de los detectores de centelleo.

En la fig. B.2 se muestra la interacción de los fotones en un cristal de NaI(Tl)

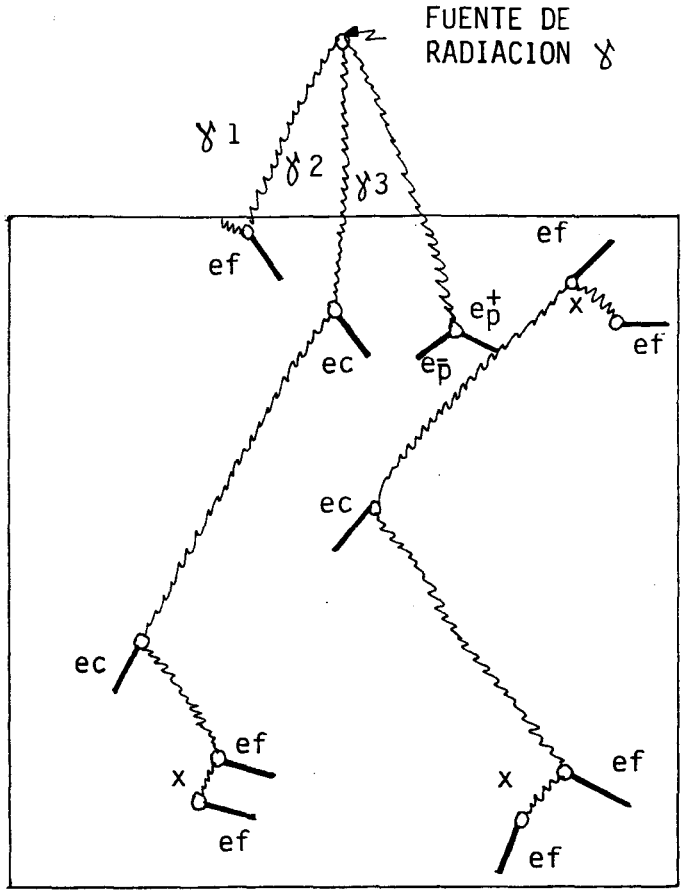

Fig. B.2 Interracción de fotones en un cristal de Na I (Tl)

El fotón γ_1 sufre una interacción fotoeléctrica en el cristal de NaI(Tl), siendo con ello absorbido y liberando un electrón, acompañado en general de un rayo X de 28 keV, característico del Yodo, los cuales son ambos muy probablemente absorbidos en el citado volumen. El fotón γ_2, en cambio, sufre una dispersión Compton y escapa, y finalmente una interacción fotoeléctrica, es totalmente absorbido. Finalmente un fotón γ_3, crea un par electrón-positrón en el cristal y escapa interacción Compton, y por último una interacción fotoeléctrica.

B.2. DETECTOR SEMICONDUCTOR

Una partícula nuclear cargada al atravesar un semiconductor tal como un cristal de silicio puro, crea abundantes pares electrón-heco. Un hueco consiste, en la falta de un electrón en los enlaces interatómicos de la estructura del cristal;sus propiedades le asemejan mas bien a un electrón positivo que a un pesado ión positivo. Mediante la recogida de estos portadores de carga puede detectarse el paso de la partícula y en determinadas condiciones medir su energía.

Se usa fundamentalmente el silicio en estos detectores porque ello les permite operar a temperaturas ordinarias. En cambio, en el germanio se producen espontáneamente con más facilidad pares electrón-heco, lo que obliga a trabajar con esta sustancia a muy bajas temperaturas.

En la fig. B.3 se muestra el detector de Ge(Li).

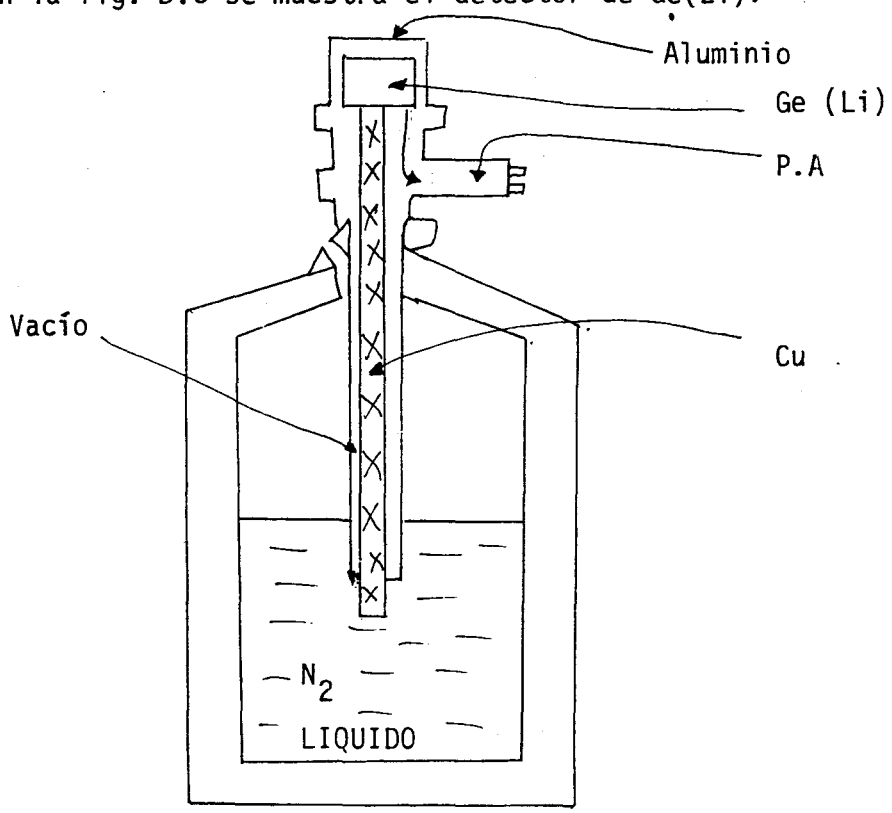

FIG. B.3. DETECTOR DE Ge (Li)

B.2.1. DETECTORES HOMOGENEOS

Bastaría, en principio, situar un cristal de germanio o silicio puro entre dos electrodos planos y paralelos y establecer entre ellos una diferencia de tensión conveniente, para tener una elemental cámara de ionización de estado sólido, como la que esquemáticamente viene representada en la fig.B. 4. A un detector de esta clase se le suele llamar detector homogéneo. La llegada de una partícula ionizante y la captación de los portadores de carga por ella liberados, dará origen a la formación de un impulso eléctrico de tensión entre los extremos de la resistencia R, cuya amplitud será proporcional a la energía perdida por la partícula en el volumen del detector.

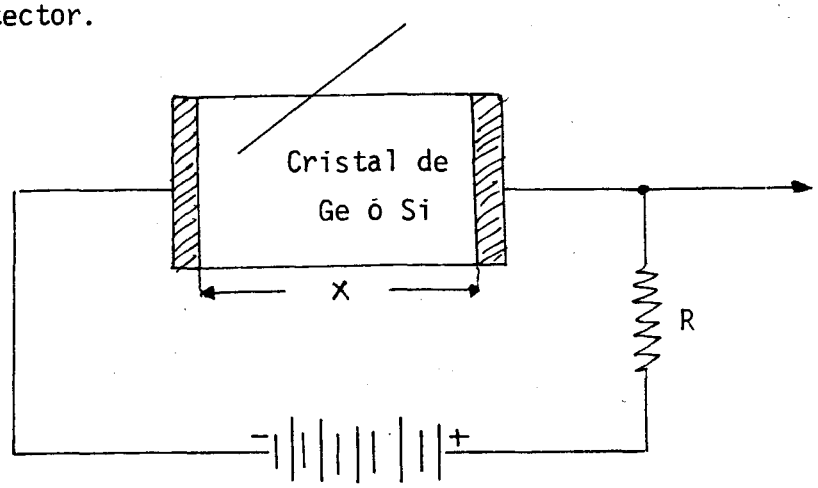

Fig. B.4 Disposición esquemática de una cámara de ionización de estado sólido.

B.2.2. DETECTORES DE UNION

Bajo esta denominación se agrupan tres tipos de detectores, llamados respectivamente, de unión difusa, de barrera de superficie y compensados por litio.

Se llama, como es sabido, unión p-n al contacto entre u-

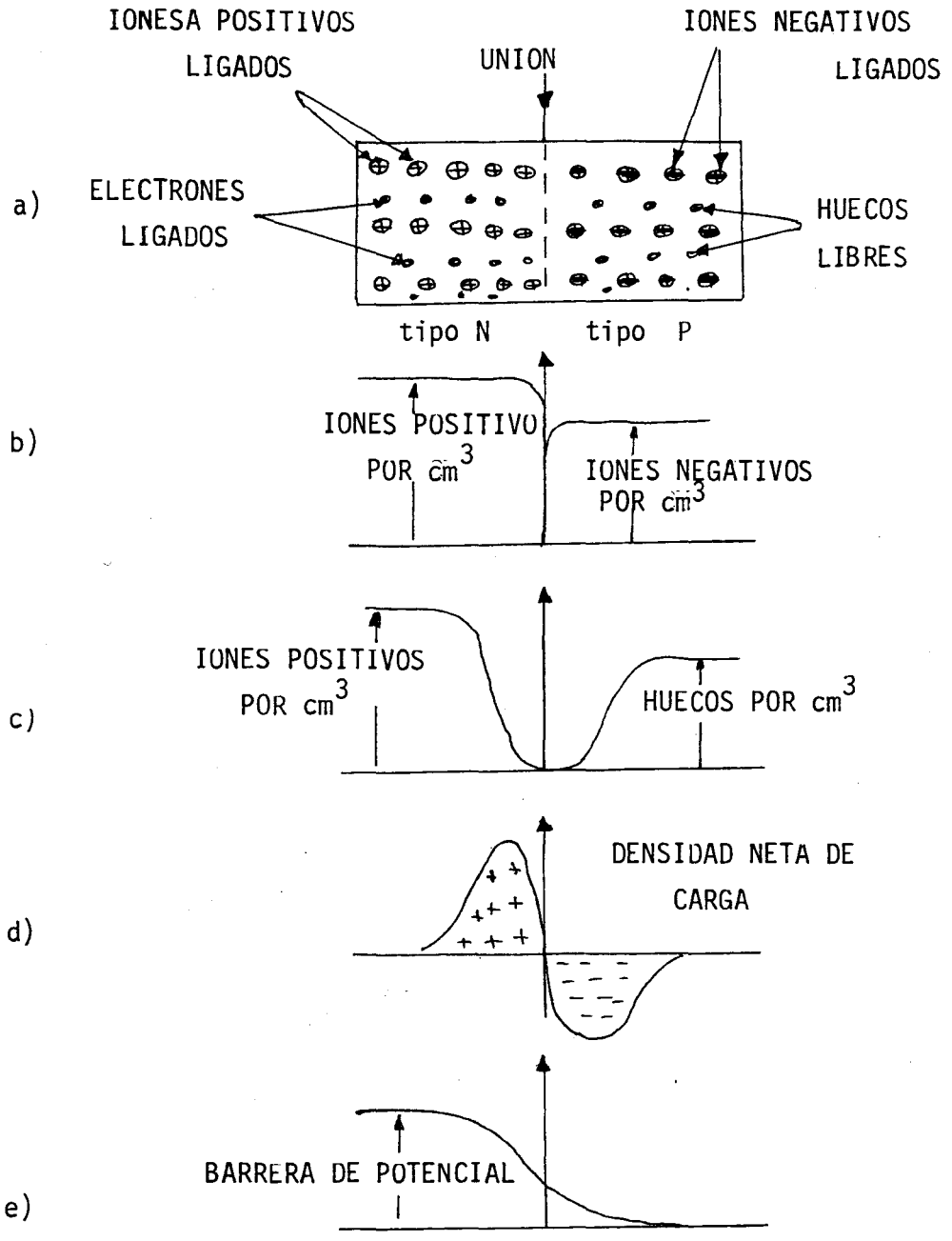

FIG. B.5 Distribuciones de cargas y potenciales en un unión P-N a) Disposición esquemática de las cargas a ambos lados de la unión b) Distribución de la densidad de cargas ligadas. c) Distribución de la densidad de las cargas libres. d) Densi-- dad resultante de carga neta. e) Barrera de potencial en la unión.

na región tipo p y una región tipo n de un mismo semiconductor, no presentándose en la unión discontinuidad notable de la red cristalina. La primera de las citadas regiones tiene mayoría de huecos libres como portadores de carga, con los correspondientes iones negativos ligados a la red cristalina; la región tipo n tiene, en cambio, una mayoría de electrones libres como portadores de carga y los correspondientes iones positivos ligados.

Sabido es que, a través de la unión, tienden a difundirse electrones libres de la región tipo n a la región tipo p y huecos libres en sentido inverso; supuesto el cristal aislado, ello determina el establecimiento de una diferencia de potencial estática de equilibrio entre ambas regiones, que se opone a las corrientes de difusión de unos y otros portadores a través de la unión. En la fig. B.5 se representan las distribuciones resultantes en el equilibrio, a ambos lados de la unión y en sus proximidades, de la concentración de átomos de impurezas ionizados fijos en el retículo cristalino, de la concentración de portadores, de la densidad neta de carga eléctrica resultante de las dos distribuciones anteriores, y, finalmente, de la barrera de potencial que en consecuencia se establece a través de la unión.

Se ha formado así espontáneamente, a uno y otro lado de la unión una pequeña zona exenta de portadores libres de carga, en consecuencia con alta resistividad y en la que existe un campo eléctrico, condiciones apropiadas para detectar una

partícula nuclear cargada que atraviese dicha zona. La unión p-n constituye, como ya es sabido, un diodo rectificador de corriente, que presenta una baja resistencia eléctrica al ser polarizado exteriormente en sentido directo, y una muy alta resistencia al ser polarizado hasta un cierto límite en sentido inverso.

B.2.3. COMPARACION DE ESPECTROS GAMMA

En la fig.B.6 se observa el espectro de cobalto 60 obtenido con un detector n-i-p de germanio con zona intrínseca de 3,5 mm de espesor, frente al proporcionado por un buen detector de centelleo con cristal de yoduro sódico de 7 x 7 cm.

De la fig.B.6 concluimos, si se desea una alta resolución, se debe de contar las muestras en un detector de Germanio. Si por el contrario lo que se desea es una alta eficiencia lo aconsejable es contar en un detector de NaI(Tl) tipo pozo.

En el presente trabajo de investigación lo que se desea es una alta eficiencia, razón por la cual se contó en NaI(Tl).

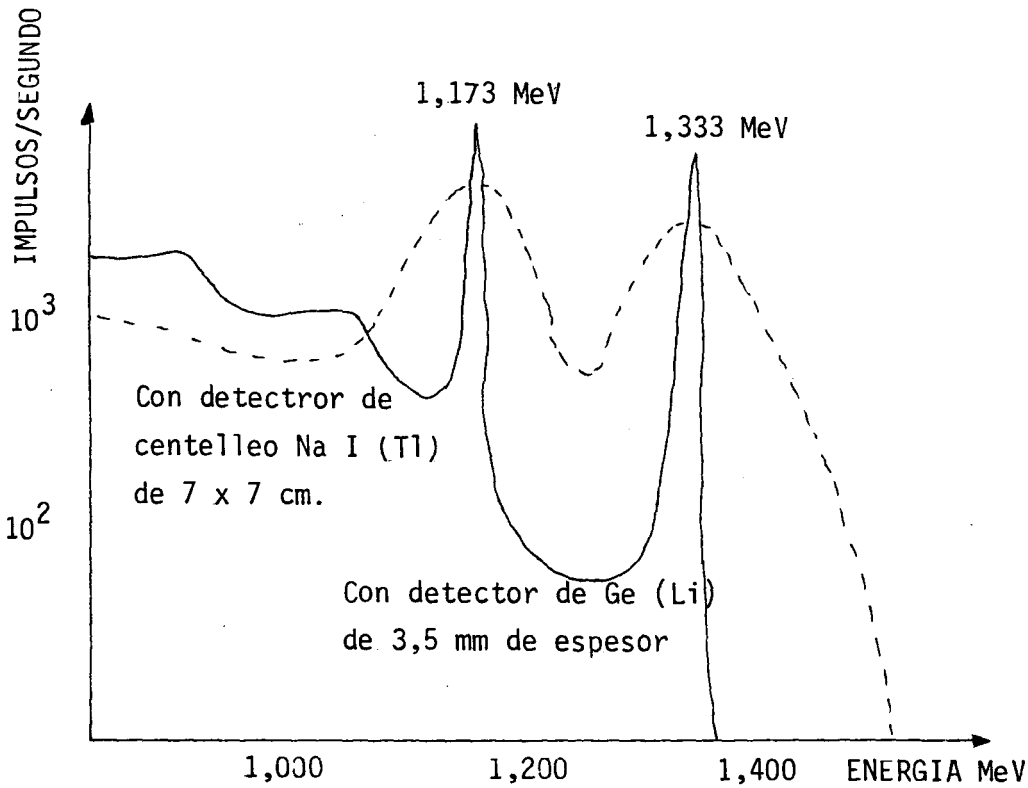

FIG. B.6 ESPECTROS DE GAMMA DE UNA MUESTRA DE Co - 60 OBTENIDOS CON UN DETECTOR DE GERMANIO COMPENSADO Y CON UN DETECTOR DE CENTELLEO

B.3. DETECTORES DE IONIZACION GASEOSA

Los tres tipos de detectores de radiaciones nucleares más empleados hasta hace unos diez años son las cámaras de ionización, los contadores proporcionales y los contadores Geiger-Muller. Todos ellos están constituídos por un recinto lleno de un gas conveniente a la presión oportuna en el que se encuentran dos electrodos aislados entre sí y a los que se aplica una tensión eléctrica.

La radiación nuclear provocará la ionización del gas y el campo eléctrico existente en el detector provocará una ionización de dicho gas y el campo eléctrico existente en el detector pondrá en movimiento las cargas liberadas de cada signo hacia el electrodo de signo contrario.

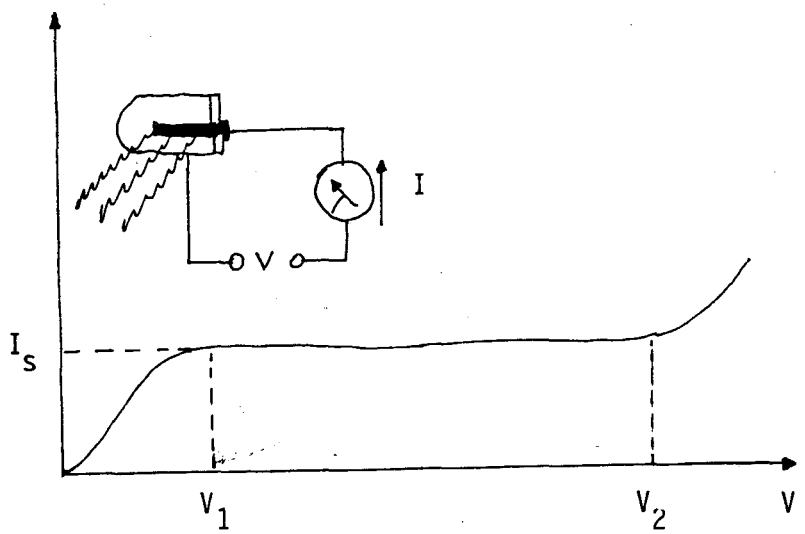

Fig.B.7 Esquema de una cámara de ionización cilíndrica y de la variación de la corriente que la atraviesa en función de la tensión aplicada.

De esta forma se originan en el detector corrientes o impulsos eléctricos que pueden ser medidos exteriormente, que re-

velan la presencia de la radiación incidente y que pueden llegar a indicar, en determinadas condiciones, la naturaleza y energía de dicha radiación.

Consideremos la cámara de ionización cilíndrica representada en la fig. B.7 conectada a una fuente de tensión contínua V a través de un aparato de medida de corriente eléctrica suficientemente sensible. Suponiendo que una radiación nuclear constante en naturaleza, intensidad y energía atraviesa el volumen de la cámara, la gráfica de la misma figura indica, la variación de la intensidad de corriente eléctrica que recorre el circuito en función de la tensión V aplicada.

APENDICE C

PATRONES DE FOSFORO Y NITROGENO IRRADIADOS EN UN REACTOR DE INVESTIGACION TIPO PISCINA (RP-10) DEL IPEN.

APENDICE C

Patrones de Fósforo y Nitrógeno irradiados en un Reactor de Investigación Tipo Piscina (RP-10) del IPEN.

Condiciones Experimentales

Potencia 100 Kw

Tiempo de irradiación	5 minutos
Tiempo de decaimiento	1 minuto
Tiempo de contaje	3 minutos

Flujo Térmico = F

- Posición N° 1 $F = 0{,}06 \times 10^{11}\ n.cm^{-2} . s^{-1}$
- Posición N° 2 $F = 2{,}99 \times 10^{11}\ n.cm^{-2} . s^{-1}$.

Razón de Cambio

$$r = \frac{\text{Flujo Total}}{\text{Flujo total - Flujo térmico}}$$

- Posición N° 1 $r = 187{,}7$
- Posición N° 2 $r = 40{,}0$

Detector usado para el contaje : Ge(Hp) (Detector Semiconductor)

IRRADIACION EN LA POSICION N°1 DEL REACTOR RP-10
(NEUTRONES TERMICOS)

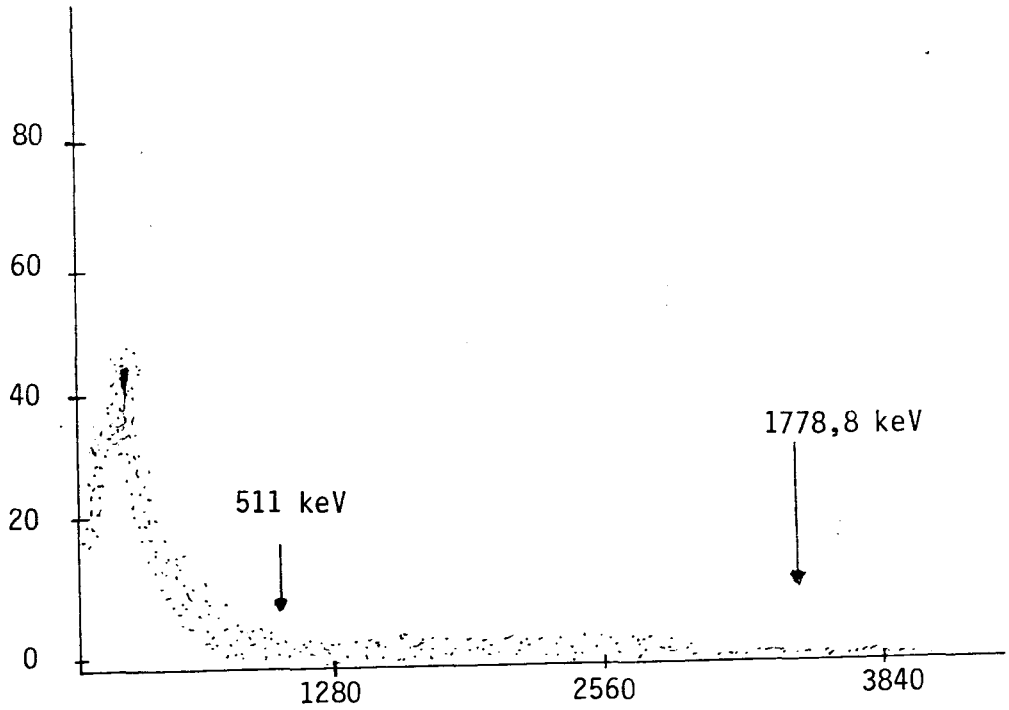

FIG. C.1 Espectro de un Patrón de Fósforo

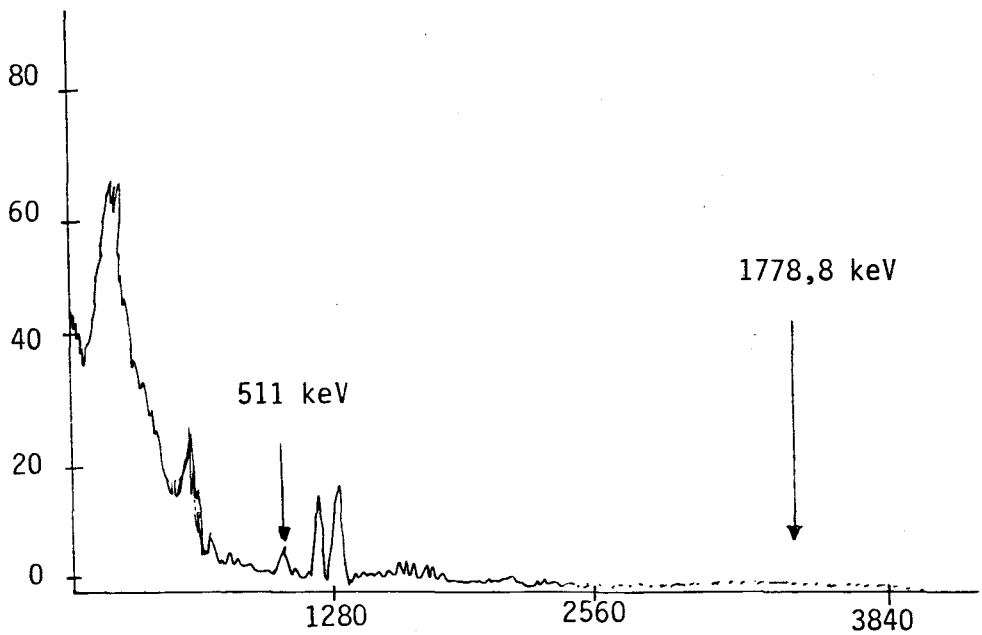

FIG. C.2 Espectro de un Patrón de Nitrógeno

IRRADIACION EN LA POSICION N°2 DEL REACTOR RP-10

(Neutrones Epitérmicos y Rápidos)

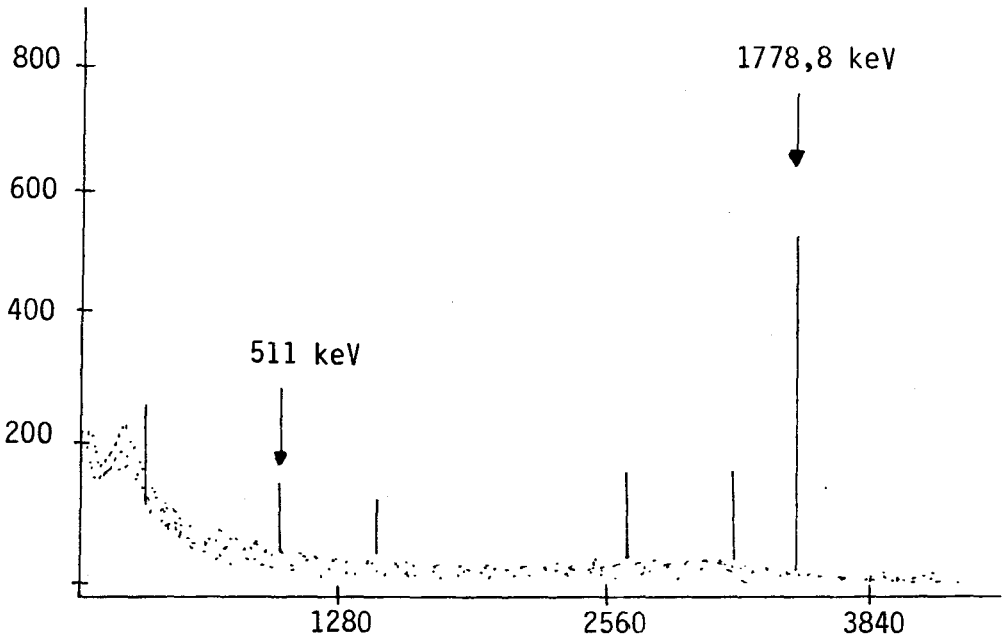

FIG.C.3 Espectro de un patrón de fósforo

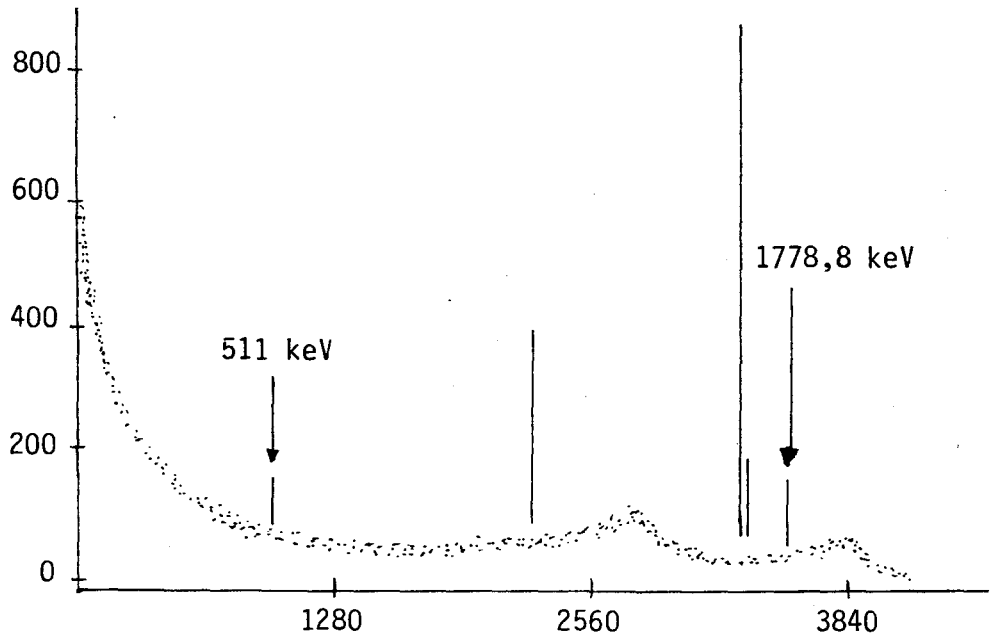

FIG.C.4 Espectro de un patrón de Nitrógeno

APENDICE D

PROGRAMA DE CALCULO PARA CORRECCION DE FLUJO

(F_k)

```
SET NO DOUBLE
10 DIM #1,X(2048)
15 PRINT ´ Programa de cálculo para corrección de flujo
20 OPEN  ´ FLUJO.DAT´FOR OUTPUT AS FILE #2
50 PRINT ´ código de muestra ´\ INPUT #0,A$
55 PRINT ´ Elemento a analizar ´ \ INPUT #0,NAME$
60 PRINT ´ Nivel mínimo de flujo ´ \ INPUT #0, L1
65 PRINT ´ Tiempo de irradiación (seg.) ´\ INPUT #0,AI
70 PRINT ´ Tiempo por canal - mcss ´\ INPUT #0,DL
75 PRINT ´ período de semidesinteg. ´\ INPUT #0,V1
80 PRINT ´ Nombre del espectro ´\ INPUT #0,YY$
82 PRINT #2,´                    ANALISIS DE FLUJO ´
83 PRINT #2 \ PRINT #2
84 PRINT #2, ´ ****************************************
85 PRINT #2, ´ ****************************************
86 PRINT #2 \ PRINT #2
90 OPEN YY$ FOR INPUT AS FILE #1, VIRTUAL
95 PRINT #2, ´ Nombre del espectro ´, YY$ \ PRINT #2
100 PRINT #2, ´Código de muestra ´,A$ \ PRINT #2
110 PRINT #2, ´Elemento analizado : ´, NAME$ \ PRINT #2
120 PRINT #2, ´Tiempo de irradiación : ´; E1 \ PRINT #2
130 PRINT #2, ´Canal de inicio de flujo : ´; CI \ PRINT #2
135 PRINT #2, ´Canal de término de flujo : ´; CF\ PRINT #2
140 PRINT #2, ´Factor de flujo (Fk) : ´;F1  PRINT #2
150 PRINT #2, ´Integral de flujo : ´; SUM2\ PRINT #2
160 PRINT #2\ PRINT #2\ PRINT #2
1300 GOSUB 2990
1350 PRINT
1400 CI=N1 \ CF=N2
1450 A2=LOG(2) / V1
1500 GOSUB 7150
2150 PRINT
2850 CLOSE #1
2900 PRINT ´OTRO ESPECTRO ? ´\PRINT ; si es Si poner entonces 1'
2910 INPUT F3 \ IF F3=1 THEN GOTO 50
2950 PRINT
2960 PRINT #2, ´****************************************
2970 PRINT #2, ´********************´
2980 END
2990 PRINT
3000 PRINT     ******   INICIO DE LA EVALUACION    ******
3100 N1=0\N2=0
3150 F1=0\F2=0
3200 FOR I=3 TO 2048
3300 IF X(I) > L1 THEN 3400
3350 NEXT I
3400 N1=I
3450 NX=I
3500 F1=F1+1
3600 IF NX > 2048  THEN STOP
3650 I=I+1
3700 IF X(I) < L1 THEN 3800
3750 GOTO 3600
3800 N2=I-1
```

```
3900 AT=DL*(N2-N1+1)
3910 IF AT < AI THEN 3950
3920 PRINT ´ tiempo de irrad. mayor al prefijado : ´\PRINT AT
3930 PRINT ´ corregir el tiempo para evitar "overflow" ´
3940 CLOSE #1 \ PRINT  PRINT ´****** Nuevamente ******´\ PRINT
3945 GOTO 50
3950 S=(AI-AT)/AI)
4000 IF ABS(S)  .01 THEN 5150
4100 GOTO 3450
5150 E1=DL*(N2-N1+1)
5200 RETURN
7150 PRINT
7350 SUM1=0 \ SUM2=0
7400 FOR I=CI TO CF
7450 T=(I-CI+5)*DL
7500 SUM1=SUM1+X(I)*EXP(A2*(T-(CF-CI+1)*DL))
7550 SUM2=SUM2+X(I)
7600 NEXT I
7650 F1=A2*SUM1
7700 F2=1-EXP(-A2*(CF-CI+1)*DL)
7750 PRINT \ PRINT ´     *** RESULTADOS OBTENIDOS  ***´
7800 PRINT
7850 PRINT ´Nombre de espectro tratado : ´; YY$ \ PRINT
7900 PRINT ´Rango inicial y final      : ´; N1 ;´- ´;N2
8000 PRINT ´Tiempo de irradiación      : ´; E1 ;´segundos´
8200 PRINT ´Factor de flujo (Fk)       : ´; F1
8250 PRINT ´Integral de flujo          : ´; SUM2;´ cuentas ´
8300 PRINT
8400 PRINT ´      ************************************** ´
8450 RETURN
```

APENDICE E

PROGRAMA PARA DETERMINACION DE OXIGENO

```
10 DIM #1,X(1023)\ REM dim file virtual
20 PRINT ´******** PROGRAMA PARA DETERMINACION ****************´
21 PRINT ´*************** DE OXIGENO ***************************´
50 FX=1\ FY=1\ FW=1
70 PRINT ´ número de muestras :´\INPUT NM
80 K=0
205 PRINT ´ código de muestra ´\ INPUT #0,A$
210 V1=7.13
215 DL=.5
216 AI=20
217 PRINT ´ nivel mínimo en cuentas - irrad.´\INPUT #0,L1
219 T2=20
220 PRINT ´ nivel mínimo para contaje ´\INPUT #0,L2
221 PRINT ´ nivel de cuentas en fondo ´\INPUT #0,B1
222 PRINT ´ Nombre del espectro ´\INPUT #0,YY$
240 OPEN YY$ FOR INPUT AS FILE #1, VIRTUAL
1300 GOSUB 3000\ REM buscar zonas de interés
1350 GOSUB 7850\ REM imprimir datos de irrad.
1400 CI=N1  CF=N2\ REM historia de irradiación
1450 A2=LOG(2)  V1
1500 GOSUB 7150\ REM calcular corr. por irrad. no unif.
1550 GOSUB 8350\ REM imprimir
1800 CI=N3  CF=N4\ REM primer decaimiento
1850 A2=LOG(2)/ V1\ REM lambda1 para razon de contaje
1900 BG=B1\ REM background1
1950 TD=E2\ REM tiempo de decaimiento 1
2000 GOSUB 5750\ GOSUB 8550
2200 CI=N1\ CF=N2\ REM  historia de irradiación
2910 K=K+1
2920 IF K=NM GOTO 2950
2925 PRINT ´otro espectro poner 1 ´\INPUT S1
2930 CLOSE #1
2940 IF S1=1 GOTO 205
2950 END
3000 REM ******************** subrutina ZONAS *****************
3050 REM
3100 N1=0\ N2=0\ N3=0\ N4=0\ N5=0\ N6=0\ REM inicializar
3150 F1=0\ F2=0\ F3=0
3200 REM  inicio de búsqueda
3250 FOR I=3 TO 1023\ REM empezar en 3er canal
3300 IF X(I)  L1 THEN 3400  REM buscar que cuentas superen valor l1
3350 NEXT I
3400 N1=I\ REM n1=inicio de irradiación
3450 NX=I\ REM iniciar búsqueda de caída de flujo
3500 F1=F1+1\ REM contador de zonas = 1
3550 REM                búsqueda del final de irrad.
3600 IF NX>1023 THEN STOP\ REM sólo hay irradiación
3650 I=I+1  REM
3700 IF X(I)<L1 THEN 3800  REM caída de flujo muy grande
3750 GOTO 3600\ REM no termina irrad ni cae flujo
3800 N2=I-1\ REM n2=final de irrad o hay caída de flujo
3850 REM     ver si coincide el tiempo de irradiación
3900 AT=DL*(N2-N1+1)\ REM calcular si coincide tiempo de irrad.
3950 S=((AI-AT)/AI)\REM diferencia medida versus prefijada
```

```
4000 IF S<0  THEN 4150\ REM ti medio mayor que prefijado
4050 IF ABS(S)<.01 THEN 4150\REM ti medido esta dentro del 1% del pref.
4100 FOTO 3450\ REM ti medido menor que pref., continuar
4150 N3=N2+INT(T1/DL)\ REM acabo irrad., avanzar tiempo de espera
4250 FOR I=N3 TO 1023\ REM buscar primera historia de irrad.
4300 IF X(I)>L2 THEN 4400\ REM se supera mínimo de cuentas en canal
4350 NEXT I
4400 N3=I+1\ REM primera historia inicia en siguiente
4500 N4=N3+INT(T2/DL)-1\ REM calcular fin de la historia
5150 REM impresion
5200 REM PRINT N1,N2,N3,N4
5250 REM PRINT
5300 E1=DL*(N2-N1+1)\ REM tiempo de irradiación medido
5350 E2=DL*(N3-N2-1)\ REM tiempo de decaimientol medido
5400 E3=DL*(N4-N3+1)\ REM 1er tiempo de contaje medido
5550 REM PRINT E1,E2,E3
5600 PRINT ; "flujo mínimo por"; (F1-1)*DL;
5650 PRINT ; "segundos"
5700 RETURN
5750 REM
5800 REM  subrutina razón de contaje
5850 REM
5900 REM
5950 XY=0\SX=0\SY=0\X2=0\Y2=0\REM inicializar sumatorias min.cuadrados
6000 N=CF=CI+1\ REM n=número de canales
6050 FOR I=CI TO CF\ REM inicio de cálculos
6100 T=(I-CI)*DL\ REM hacer t=0 al inicio de historia
6150 RS=(X(I)-BG)*A2/(1-EXP(A2*DL))\ REM razón de cont.princip.canal
6200 REM si cuentas - bkg negativas entonces rs=1.0e-4
6250 IF RS<0 THEN PRINT,"0JIT0000 background mayor que cuentas/canal";
6300 IF RS<0 THEN RS=.0001 REM evitar overflow en sqr
6350 GS=ABS(SQR(RS)*LOG(RS)/RS)
6400 RX=LOG(RS)\ REM pasar a plano semilog
6450 XY=XY+RX*T/(GS 2)  REM sum xy*w(i)
6500 SX=SX+T/(GS 2)\ REM sum x*w(i)
6550 XY=SY+RX/(GS 2)\ REM sum y*w(i)
6600 X2=X2+T*T/(GS 2)\ REM sum x 2*w(i)
6650 Y2=Y2+1/(GS^2)\ REM sum w(i)
6700 NEXT I
6750 M=(Y2*XY-SX*SY)/(X2*Y2-SX*SX)\ REM pendiente
6800 B=(X2*SY-XY*SX)/(X2*Y2-SX*SX)\ REM intercepto
6850 BY=EXP(B)*EXP(A2*TD)\ REM RC al final de irrad.
6900 BX=X2/(X2*Y2-SX*SX)\ REM incertidumbre en interc
6950 MX=Y2/(X2*Y2-SX*SX)\REM incertidumbre en pendiente
7000 VM=-LOG(2)/M\REM vida media calculada
7050 REM PRINT VM;"± ";" ";M;"±";MX;" ";B;"±";BX
7100 RETURN
7150 REM
7200 REM
7250 REM      subrutina corr por flujo inestable
7300 REM
7350 SUM2=0\SUM1=0\ REM inic. factores
7400 FOR I=CI TO CF\ REM inic. integracion
7450 T=(I-CI+.5)*DL\REM tiempo a mitad de canal
```

```
7500 SUM1=SUM1+X(I)*EXP(A2*(T-(CF-CI)*DL))
7550 SUM2=SUM2+X(I)
7600 NEXT I
7650 F1=A2*SUM1  REM (phi)*(1-exp(-lamd.*ti)) corr.
7700 F2=1-EXP(-A2*(CF-CI+1)*DL)  REM factor de saturación flujo estable
7750 REM PRINT ; F1,F1/SUM2
7800 RETURN
7850 PRINT\ REM *************** datos de irradiación ***************
7900 PRINT\ PRINT YY$
7950 PRINT ´rango de irradiación: ´;N1;´-´;N2
7960 PRINT ´rango de medición   : ´;N3;´-´;N4
8000 PRINT ´t irrad   = ´;E1
8050 PRINT ´t dacay 1 = ´;E2
8250 RETURN
8300 REM  ************ impresión corrección de flujo ***********
8350 PRINT\ PRINT ´factor f: Ø(1-exp(-lambda*ti))   = ´;F1
8500 RETURN
8550 REM ************** impresión de actividades ***************
8650 PRINT ´raz contaje al fin irrad    = ´;BY
8660 PRINT ´vida media medida           = ´;VM
8700 PRINT\ PRINT ´ ************************ ´
8720 RETURN
8750 PRINI
```

APENDICE F

CERTIFICADO DE ANALISIS DEL ORGANISMO INTERNACIONAL DE ENERGIA ATOMICA DE LA MUESTRA H-8

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
AGENCE INTERNATIONALE DE L'ENERGIE ATOMIQUE
МЕЖДУНАРОДНОЕ АГЕНТСТВО ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ
ORGANISMO INTERNACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

WAGRAMERSTRASSE 5, P.O. BOX 100, A-1400 VIENNA, AUSTRIA, TELEX: 1-12645, CABLE: INATOM VIENNA, TELEPHONE: 2360

1985-10-30

Rinor

IAEA HORSE KIDNEY (H-8)

PROVISIONAL CERTIFICATE OF ANALYSIS

The provisional certified values listed on page 2 are based on the results of an intercomparison organized by the IAEA during the second half of 1984. The accompanying report, dated 1985-10-30, gives details of results received by 1985-10-25. These have been evaluated by statistical methods and by the application of various acceptance criteria, e.g. that, for certification of any element, there must be satisfactory agreement between the results obtained by at least two independent analytical methods, and that the overall uncertainty in the certified value should not exceed a certain figure (the figure used here was ± 30 % for the relative standard error of accepted laboratory averages).

A more-detailed report containing all the available data for this material, plus information on the evaluation methods used for certification, is in preparation and will in due course be sent free of charge to all persons who have ordered the material.

The user's attention is drawn to the description of the material in Appendix I of Report No. 2. The minimum recommended weight for analysis is 100 mg. The dry weight should be established by oven drying for 1 hour at 100°C (preferably by measurements on a separate sub-sample from the one analysed).

.../2

		centration	% error[2]	CI[3]
Br	mg/kg	104	11	92.3-115
Ca	mg/kg	924	8.3	847-1001
Cd	mg/kg	189	2.4	184-193
Cl	g/kg	12.6	8.4	11.5-13.6
Co	mg/kg	0.13[4]	-	-
Cu	mg/kg	[illegible]	5.6	29.5-33.0
Cs	mg/[illegible]	[illegible]	-	-
[illegible]	[illegible]	2[illegible]	5.7	250-280
[illegible]	[illegible]	[illegible].91	8.3	0.83-0.98
[illegible]	[illegible]	11.7	6.4	10.9-12.4
Mg	[illegible]	818	9.2	743-893
Mn	mg/kg	5.73	4.8	5.45-6.00
Mo	mg/kg	2.21	14	1.91-2.51
Na	g/kg	9.6	3.1	9.3- 9.9
P	g/kg	11.2	5.4	10.6-11.8
Rb	mg/kg	22.2	3.6	21.4-23.[illegible]
S	g/kg	[illegible]	-	-
Se	mg/kg	4.67	6.4	4.37-[illegible]7
Sr	[illegible]	1.1[4]	-	-
Zn	mg/kg	193	3.1	187-199

1) Dry weight basis

2) Percent error which, applied to the certified concentration (in [illegible] plus and minus directions), defines the 95 % confidence interval

3) Overall 95 % confidence interval in concentration units

4) Information value (not certified)