

Evaluación de los parámetros óptimos para la determinación simultánea de nitrógeno, fósforo y potasio en caña de azúcar por activación neutrónica

Virginia Sierra, Instituto Superior Politécnico "José A. Echeverría" MES.
A. Novikov, R. Srapenians, Instituto de Suelos y Fertilizantes de la Unión Soviética

RESUMEN

Teniendo en cuenta el criterio estadístico planteado por Stolariova⁷, en el caso específico del análisis de muestras de caña de azúcar, por Sierra⁹, se han evaluado los parámetros óptimos para la determinación simultánea de nitrógeno, fósforo, potasio y silicio en muestras de caña de azúcar.

El estudio realizado es válido para muestras cuya concentración se encuentra entre (0,22-1,30%) de nitrógeno (N); (0,09 - 0,15%) de fósforo (P); (0,52 - 1,05%) de potasio (K) y (0,33-1,30%) de silicio (Si). Se evaluó de forma teórico-experimental el error estadístico, así como el límite de detección una vez determinado los parámetros óptimos para el análisis.

ABSTRACT

Taking in account the statistical criterion stated by Stolariova (7), and in the specific case of the sugar cane sample analysis the one, advanced by Sierra (9), the appreciation of nitrogen, phosphorous, potassium and silicon optimal parameters for simultaneous determination in sugar cane samples was carried out.

The results of the present paper can be applied to those samples which concentration is located between 0,22-1,30% of nitrogen (N); 0,09-0,15% of phosphorous (P); 0,52-1,05% of potassium (K) and 0,33-1,30 of silicon (Si). The statistical error has theoretically and experimentally estimated jointly with the detection limit once the optimal parameters for the analysis has been specified.

INTRODUCCIÓN

Una de las tareas que se plantea en la actualidad, producto del desarrollo industrial, es la aplica-

ción en la producción de métodos de control que sean rápidos, precisos y exactos, con sistemas automa-

tizados que permitan determinar la composición elemental de una muestra en el menor tiempo posible, con vista a realizar las correcciones pertinentes en el proceso de producción.

En la agricultura es de gran importancia el control de la composición de los suelos, fertilizantes; así como el conocimiento del estado nutricional de las plantas. Con relación a esto, en diferentes entornos de investigaciones de países con una agricultura desarrollada se trabaja intensamente en el estudio y aplicación de métodos de análisis químico y químico físico para la determinación de nitrógeno, fósforo, potasio y otros elementos en plantas, suelos y fertilizantes con instrumental que posea un alto grado de automatización para el análisis masivo de muestras.

Entre los métodos más difundidos en la actualidad, en la agricultura es válido señalar el método de

absorción atómica, Kirkbright²; fluorescencia de rayos X Markov⁴; análisis por activación con neutrones de 14 Mev, Srapienants⁵, y otros.

El método de activación neutrónica (14 Mev) con fines agrícolas de aplicación a escala industrial para el análisis de plantas y fertilizantes por diferentes países Bibby¹, Bodart³, Srapienants⁶.

El mismo ha tenido gran difusión por la rapidez, precisión y exactitud en las determinaciones, compitiendo con los métodos tradicionales de análisis.

En el presente trabajo se evaluó, partiendo de criterios estadísticos, el método óptimo de determinación simultánea de nitrógeno (N), fósforo (P), potasio (K) y otros elementos, teniendo en cuenta la interferencia mutua de los mismos, en el análisis masivo de muestras de caña de azúcar por activación neutrónica (14 Mev).

2. MÉTODO

La activación con neutrones rápidos (14 Mev) produce reacciones nucleares, con los núcleos de los elementos irradiados del tipo: (n,p), (n, α) y (n, 2n) los que conllevan a la formación de isótopos radioactivos de vida media corta y emisores gamma caracterís-

ticas lo que permite la determinación cualitativa y cuantitativa del elemento. Para el análisis cuantitativo se aplica el método relativo de análisis (Ec.1), este se fundamenta en la irradiación y medición de la muestra y los patrones en igualdad de condiciones.

$$M_{\text{muestra}} = \frac{A_{\text{muestra}}}{A_{\text{patrón}}} \cdot M_{\text{patrón}} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde; $M_{\text{patrón}}$ = masa patrón

M_{muestra} = masa muestra

A_{muestra} = actividad de la muestra

$A_{\text{patrón}}$ = actividad del patrón

La determinación simultánea de N, P y K en muestras de plantas y fertilizantes se basa en la detección de los siguientes isótopos, ^{30}P , ^{28}Al , ^{13}N y ^{38}K los que se producen por la interacción de los neutrones rápidos con los núcleos N, P, K y Si presentes en la misma. (tabla No.1). El nitrógeno

se determina por el fotopico de 0,511 Mev del ^{13}N con un período de semidesintegración de 9,96 min existiendo dos interferencias, ^{30}P , y ^{38}K , con un período de semidesintegración de 2,65 y 7,67 min respectivamente eliminándose las mismas combinando adecuadamente los tiempos de enfriamiento y medición.

El fósforo al igual que el nitrógeno se determina por el fotopico de 0,511 Mev, teniendo en cuenta la diferencia que existe entre los períodos de semidesintegración; ya que por el fotopico de 1,78 Mev no es posible su determinación por la interferencia del ^{28}Al producido por las interacciones de los neutrones rápidos con el silicio presente.

El potasio se evalúa a partir del fotopico de 2,16 Mev del ^{38}K con un periodo de semidesintegración

$$F_i(t) = A_{ij}(t) X_j \quad (\text{Ec } 2)$$

donde; A_{ij} - matriz normalizada de los parámetros del sistema

F_{ij} - matriz obtenida de la muestra en condiciones analíticas dadas.

Para el análisis teórico con vista a determinar los parámetros óptimos, se toma como valores de las concentraciones (X_j), los obtenidos por los métodos químicos.

El error estadístico relativo se calcula a partir de la siguiente expresión (Ec 3).

$$(X_j) = \delta(X_j) / X_j \quad (\text{Ec } 3)$$

ción de 7,67 min.

Para el análisis cuantitativo de las muestras complejas y como el estudio de los parámetros óptimos, se necesita el procesamiento matemático de los espectros gamma resultantes en la irradiación de las mismas.

Las ecuaciones obtenidas para los espectros de las muestras y pautrones una vez linealizadas, se elaboran a partir de un sistema de ecuaciones matriciales (Ec 2).

determinándose la interferencia mutua entre los elementos por la relación entre el error relativo (δX) y la concentración del elemento intererente (K), así como la relación entre (δX) y el tiempo de enfriamiento de la muestra (t)*, para determinar el tiempo óptimo en el análisis de cada elemento.

3. TÉCNICA OPERATORIA

3.1 *Equipos.* El análisis de las muestras se realizó en una instalación de fabricación francesa SAME, destinada a la producción. La misma está compuesta por un generador de neutrones rápidos con una salida de 2×10^{10} n/seg; un sistema de transferencia de muestras; dos estaciones de conteo con detectores $\text{NaI}(\text{Tl})$ de 100×100 mm; analizador bicanal y multicanal y computadora con sus periféricos.

3.2 *Preparación de las muestras.* Las muestras de caña, estudiadas pertenecen a parcelas experimentales del Instituto de

Investigaciones de la caña de Azúcar de la ACC. Las mismas se dividieron según sus características de composición en tres grupos (tabla No.2). Para el análisis, las muestras secas y molidas se envasan en cápsulas de polietileno de 12 cm^3 . Los patrones se preparan con reactivos P.A. utilizándose como matriz la celulosa con un contenido de C-H-O similar al de las muestras.

3.3 *Selección de los parámetros óptimos.*

En trabajos anteriores, Sierra⁹, se ha estudiado el criterio estadístico más adecuado para la determinación del

* (t) tiempo de enfriamiento - tiempo de espera después de la irradiación para realizar la medición.

error relativo obteniéndose como resultado para nuestro caso el planteado por Stalariova⁷ donde se tiene en cuenta la influencia de los elementos interferentes (Ec 3).

Los esquemas de tiempo propuesto para nuestro estudio fueron los siguientes:

Esquema I: Un solo registro corto

$t_1 = 2 \text{ min}; t_2 = 2 \text{ min}; t_3 = 4 \text{ min}$

Esquema II: Un solo registro corto

$t_1 = 2 \text{ min}; t_2 = 14 \text{ min}; t_3 = 4 \text{ min}$

Esquema III: Dos registros cortos y una sola irradiación

$t_1 = 2 \text{ min}; t_2 = 2 \text{ min}; t_3 = 2 \text{ min}$

en una instalación de conteo

$t_1 = 2 \text{ min}; t_2 = 14 \text{ min}; t_3 = 2 \text{ min}$

donde; t_1 = tiempo de irradiación

t_2 = tiempo de desintegración

t_3 = tiempo de registro

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el análisis de la energía óptima para determinar cada elemento se tuvo en cuenta como varía δX en el tiempo para las energías características de cada isótopo específico, obteniéndose los resultados en la tabla No.3. Es necesario señalar lo siguiente: no obstante a que por estos resultados es factible determinar el fósforo por el fotopico del ^{28}Al de 1,78 Mev, debido a la interferencia del silicio se toma el fotopico de 0,511 Mev del ^{30}P con un período de semidesintegración de 2,5, determinándose el nitrógeno a partir del mismo fotopico por una segunda medición una vez desintegrado el ^{30}P .

Partiendo de estos resultados se analiza la interferencia de cada elemento en la determinación de los restantes. Para esto se parte del grupo de muestras C, debido a su alto contenido en todos los elementos. Este estudio se realiza teniendo en cuenta los esquemas I, II y III para la irradiación, enfriamiento y medición señalados anteriormente. Resultados significativos en el análisis de los elementos interferentes hay que señalar en la influencia del silicio cuando se realiza una sola medición con un tiempo de enfriamiento de 2 min (Fig.No.1A) y no así cuando el tiempo de enfriamiento es de 14 min (Fig.No.1B). Realizando una sola medición no es posible determinar el fósforo ya que con tiempo corto, este sale enmascarado con el nitrógeno obteniéndose este último con un gran error, debido al fósforo y el silicio; sin embargo con tiempo

de enfriamiento largo se determinó el nitrógeno con un error estadístico pequeño aunque el fósforo no es posible, no influyendo la presencia de silicio en la muestra.

En los dos casos (Esq.I y II) la determinación del potasio no se ve afectada por el silicio.

Cuando se realizan dos mediciones con tiempos de enfriamiento distintos (Esquema III) además de determinarse el fósforo se observa la eliminación de la influencia del silicio con relación al Esquema I. Figura No.2.

El tiempo óptimo de enfriamiento para la determinación de cada elemento se evalúa a partir del valor mínimo que toma $\delta(X_j)$ para diferentes tiempos de enfriamiento.

En el caso de una estación de conteo (Esq.II) se puede determinar N, K, Si después de un tiempo de enfriamiento entre 12-14 min. (Figura No.3). Para determinar fósforo es necesario efectuar dos mediciones de diferentes tiempos de enfriamiento donde la primera medición se realice 2 min después de la irradiación y la segunda 12-14 min (fig. No.4).

En la tabla No.4 se muestran los valores del error estadístico teórico y experimental obtenidos para el análisis de los tres grupos de muestras utilizando el Esquema III observándose una buena coincidencia entre el valor teórico y experimental, lo que demuestra la validez del criterio estadístico planteado en nuestro estudio.

En la determinación del límite de detección según Esquema I, II, III tabla No.5 nos muestra mejores resultados para la determinación de nitrógeno, fósforo, potasio y silicio cuando se realizan las mediciones a una muestra (Esq.III) a diferentes tiempos de enfriamiento. Los resultados del análisis masivo de las muestras de caña por activación

neutrónica, se comparan estadísticamente con otros métodos analíticos por Srapienants⁸, el mismo plan tea una capacidad de análisis de 250 muestras en 8 horas de trabajo para la determinación simultánea de nitrógeno, fósforo, potasio, silicio, cloro y magnesio, con un costo promedio de 4.00 pesos la muestra.

5. CONCLUSIONES

1. Para el análisis de muestras de caña cuando se tiene una sola estación de conteo debe de tomarse como tiempo de enfriamiento 14 minutos determinándose potasio y silicio solamente.
2. Para la determinación de nitrógeno, fósforo, potasio y silicio simultáneamente en tejido vegetal deben de utilizarse dos estaciones de conteo teniendo en cuenta para la primera medición 2 minutos de enfriamiento y para la segunda 14 minutos.

Esto además hace imposible la determinación simultánea de 7 elementos, permite aumentar la capacidad de instalación y elimina la influencia del silicio

en el análisis.

3. Los estudios realizados en un rango de concentraciones entre (0,22 - 130%) para el nitrógeno, (0,009 - 0,15%) para el fósforo y (0,33 - 1,30%) para el silicio permite definir una técnica de análisis específica para muestras de caña de azúcar cuyas concentraciones de N, P, Si se encuentren dentro de dichos valores.
4. La técnica de activación neutrónica (14 Mev) presenta grandes perspectivas de aplicación para el análisis masivo de muestras de caña de azúcar por su alta productividad, sensibilidad y bajo costo del análisis.

Tabla No.1 Reacciones nucleares en que se basa la determinación de: nitrógeno, fósforo y potasio con neutrones rápidos.

Elemento	Isótopo	Abundancia isotópica	Tipo de reacción	Sección de activación mbarn.	Isótopo formado	Período semide-sintegración	Energía gamma en Mev.
N	¹⁴ N	99,63	(n,2n)	5	¹³ N	9,96 min	0,511
P	³¹ P	100	(n,2n)	11	³⁰ P	2,5 min	0,511
			(n,α)	100	²⁸ Al	2,31 min	1,78
K	⁴¹ K	6,88	(n,p)	80	⁴¹ Ar	1,83 h	1,29
	⁴¹ K	6,88	(n,α)	30	³⁸ Cl	37,3 min	2,16
	³⁹ K	93,1	(n,2n)	4	³⁸ K	7,67 min	0,511
							2,16
							2,67

(Continuación tabla No.1)

Elemento Isótopo	Abundancia isotópica	Tipo de reacción	Sección de activación mbar.	Isótopo formado	Período semideintegración	Energía gamma en Mev.
²⁸ Si	92,21	(n,p)	250	²⁸ Al	2,31 min	1,78
²⁹ Si	4,70	(n,p)	100	²⁹ Al	6,61 min	2,43 1,28
³⁰ Si	3,70	(n,α)	70	²⁷ Mg	9,5 min	1,01 0,84

Tabla No.2 Características químicas de las muestras

Grupos	N%	P%	K%	Si%
A	0,22	0,09	0,52	0,33
B	0,42	0,09	0,95	0,34
C	1,30	0,15	1,05	1,30

Tabla No.3 Energías características válidas para la determinación de cada elemento.

Elemento	Isótopo obtenido en la relación	Egamma (Mev)
N	¹³ N	0,511
P	³⁰ P	0,511
	²⁸ Al	1,78
K	³⁸ K	2,16
Si	²⁸ Al	1,78

Tabla No.4. Evaluación teórica y experimental de error relativo (αX) en las muestras de caña de azúcar

ELEMENTO	GRUPO DE MUESTRA	ELEMENTOS					
		N	P	K	Mg	Cl	Si
Teórico	A	6,6	17,8	10,8	55	-	2,23
	B	4,34	26	8,14	88	9,5	2,59
	C	2,51	21	8,02	20,5	30,1	1,51
Práctico	A	7,0	20	11,2	64	-	2,4
	B	4,2	27	8,1	71	10	2,8
	C	2,6	22	9,1	21	29,2	1,63

Tabla No.5. Límite de detección en las diferentes muestras para $\alpha = 0,95$ y $\delta X = 50\%$

Esquema de análisis	Método	Grupo de muestra	ELEMENTOS					
			N	P	K	Mg	Cl	Si
I	Teórico	A	0,167	-	0,033	-	-	0,054
		B	0,189	-	0,074	-	0,023	0,056
		C	0,317	-	0,058	-	0,034	0,075
II	Teórico	A	0,028	-	0,106	0,046	-	0,060
		B	0,034	-	0,12	-	0,112	0,068
		C	0,043	-	0,132	-	-	0,087
III	Teórico	A	0,020	0,026	0,059	0,040	-	0,014
		B	0,029	0,034	0,087	0,050	0,021	0,017
		C	0,031	0,059	0,082	0,060	0,029	0,022
III	Experimental	A	0,014	0,024	0,047	0,024	-	0,011
		B	0,022	0,034	0,087	0,042	0,018	0,015
		C	0,024	0,057	0,087	0,044	0,025	0,022

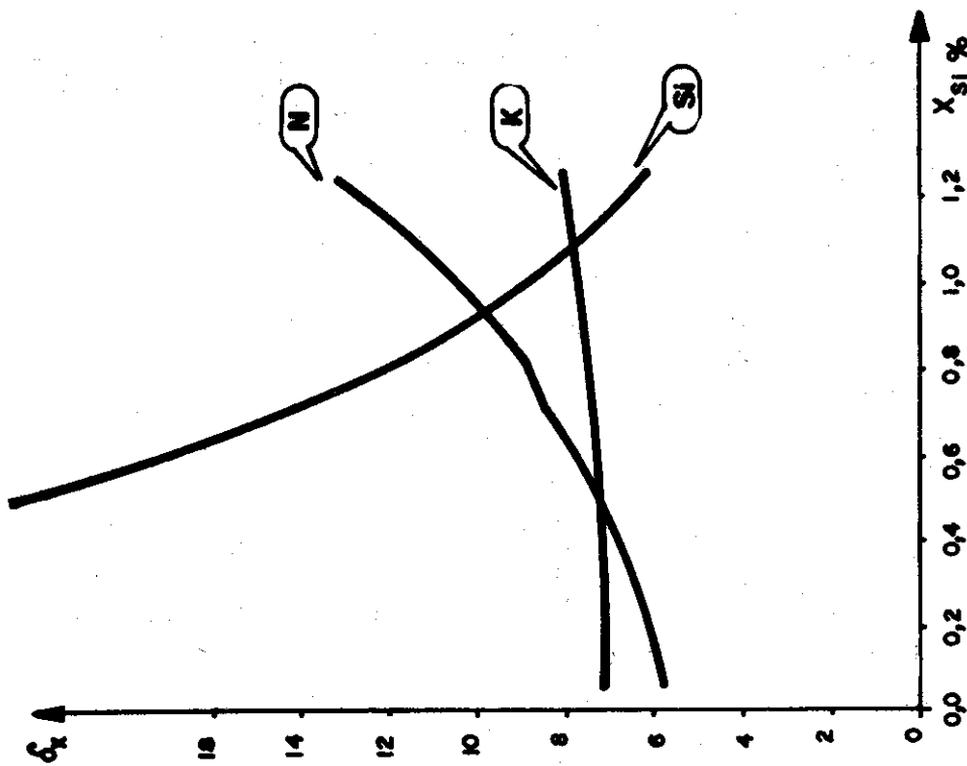


FIG. 1a.- INFLUENCIA DEL SILICIO CUANDO SE REALIZA UNA SOLA MEDICIÓN.

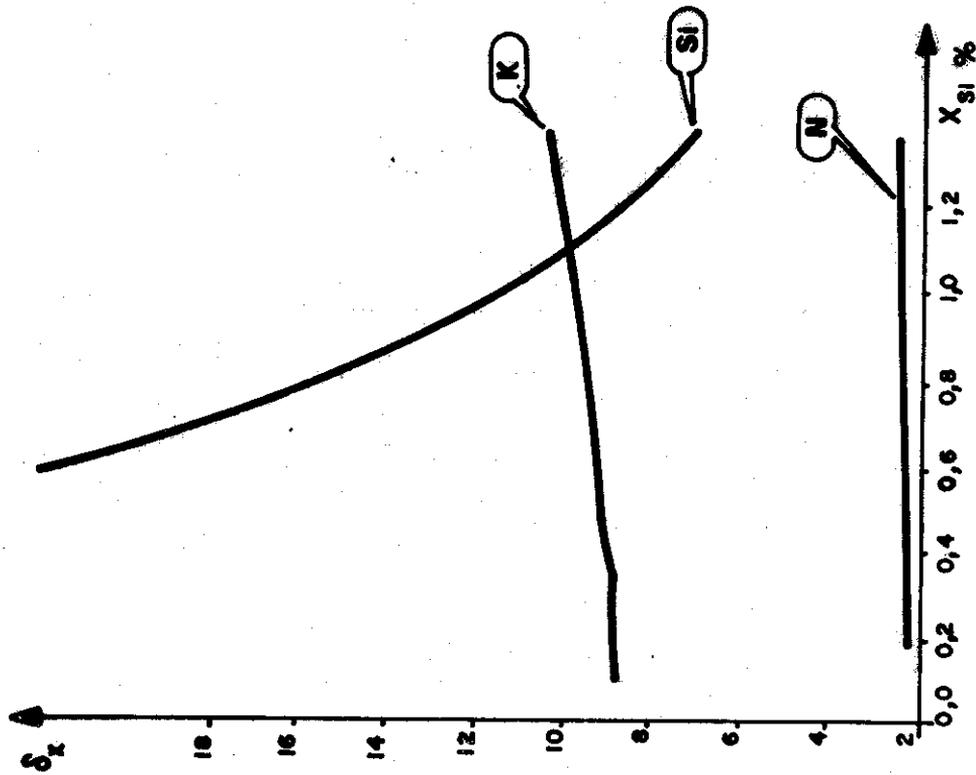


FIG. 1b.- INFLUENCIA DEL SILICIO CUANDO SE REALIZA UNA SOLA MEDICIÓN (ESQUEMA II)

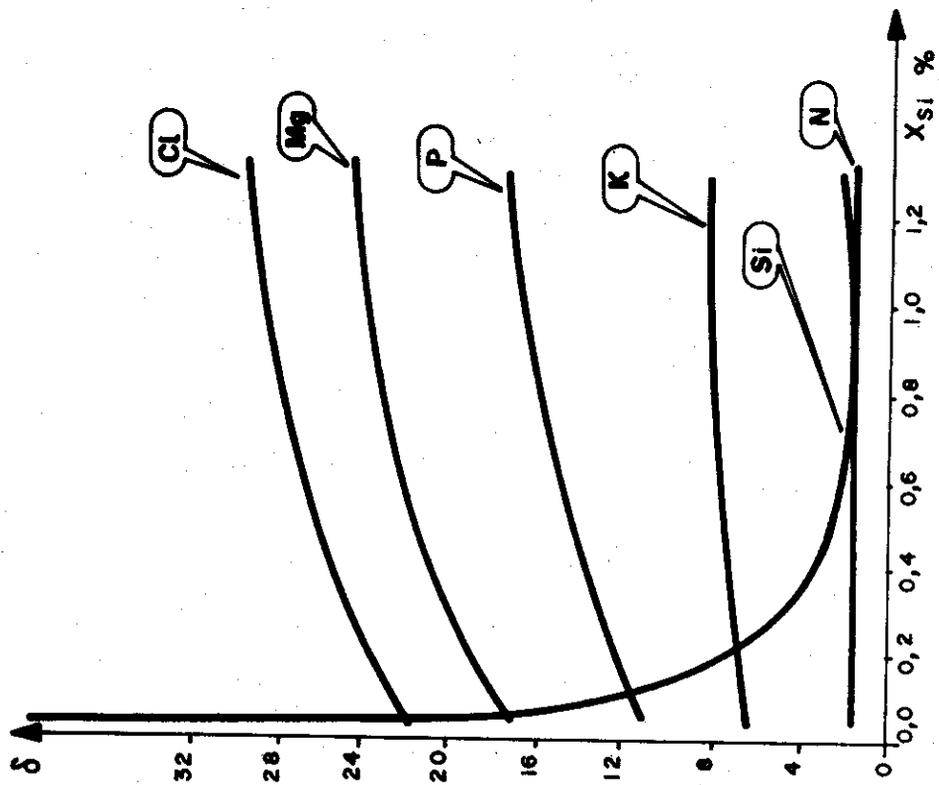


FIG. 2 - INFLUENCIA DEL SILICIO CUANDO SE REALIZAN DOS MEDICIONES.

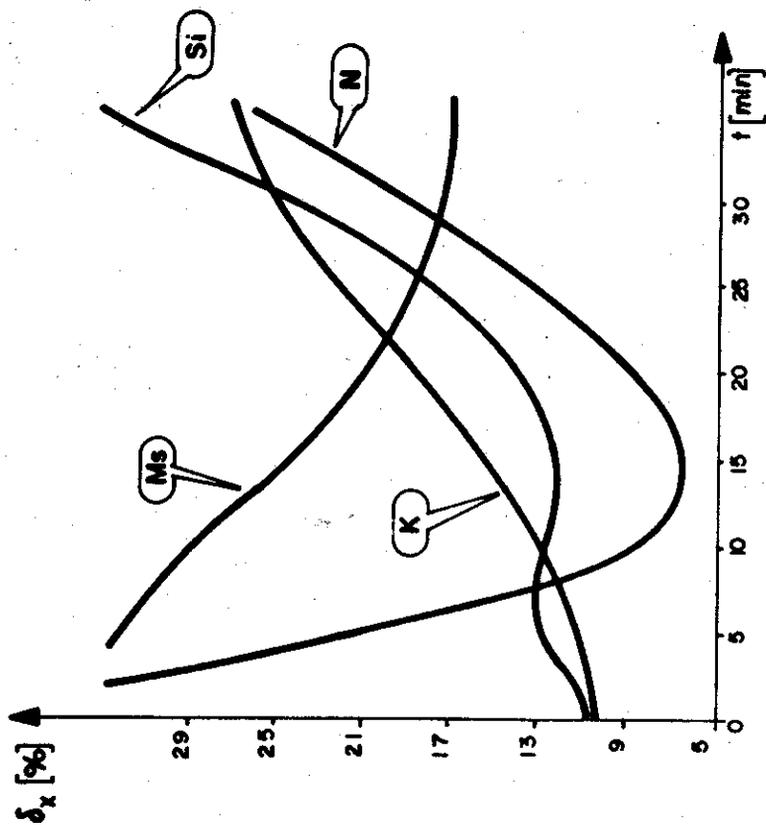


FIG. 3 - TIEMPO ÓPTIMO DE ENFRÍAMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE N, K Y Si (ESQUEMA II)

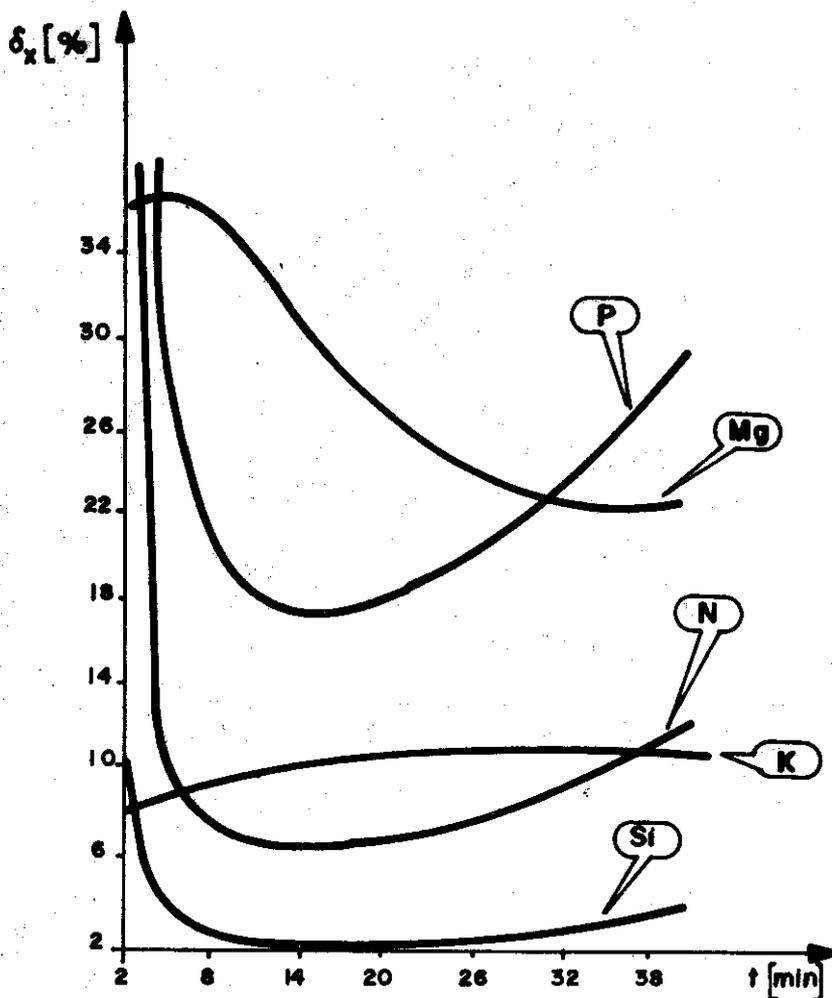


FIG.4_ TIEMPO DE ENFRIAMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE N,P,K Y SI (ESQUEMA II)

5. BIBLIOGRAFÍA

- Bibby, D.M. Champion H.M. (1974). Radiochemical, Radioanalytical Letters 18/4. 177 - 184.
- Kckbright, G.F.; M.Sargent (1974) Atomic Absortion and Fluorescence Spectroscopy. Ac Press 10-11.
- Bodart, F.; G.Deconnick (1977) Journal of radioanalytical Chemistry. Vol.38, 241-246.
- Markov, P.D. and all (1979) Tezissii Dokladov Piervaya Vsesoiznaya Konferentsia po Selskogo Xoziaitsvencii Radiologii. Moskva 220-230.
- Srapeniants, R.A. (1979) Tezissi Dokladov. Piervaya Vsesoiuznaya Konferentsia po Selskogo Xoziaisennooi Radiologii. Moskva 18-21.
- Srapeniants, R.A.; I.B.Savieeiev (1979) Journal Mexanizatsiai Elektrifikatsia Sotsialistis heskogo Selskogo Xoziaitsva. 4/10-14.
- Stolariova, E.L.; A.I.Novikov y R.A.Srapeniants (1979) Proklandnaya Iadernaya Spektroskopia. Vip 9. Moskva 234-235.
- Srapeniants, R.A.; I.B.Savieliev; V.Sierra (1980) Determinación de N, P, K por activación neutrónica (14 Mev) en muestras de caña de azúcar. ININ - 27 ACC.15.
- Sierra, V.; A.I.Novikov y R.A. Srapeniants (1981) (en publicación) Análisis de los criterios

estadísticos para la evaluación de los parámetros necesarios en la determinación cuantitativa de nitrógeno, fósforo y potasio en caña de azúcar por activación

neutrónica, 3ra Conferencia Científica de la Universidad de La Habana.

Recibido: 25 de octubre de 1982.