Revista Cubana de Física Vol. 1 No. 2, 1981

DETERMINACIÓN DE MACROCOMPONENTES EN SUELOS POR ACTIVACIÓN CON FUENTE ISOTÓPICA DE NEUTRONES

R. A. Díaz
V. Sierra
A. Vera

Instituto de Investigaciones Nucleares
Academia de Ciencias

ABSTRACT

The determination of silicon, aluminium, iron and manganese contents in ferralitic-red soil samples by activation analysis with isotopic neutron sources is described. This method is applicable to the routine analysis using simple and relatively inexpensive set-up. The results obtained are in good agreement with those given by the conventional chemical

methods. The determination precisions are: Si-1%, Al-7%, Fe-10% and Mn-5%. The sensibility and limit of detection values for each determined element are given.

RESUMEN

Se describe la determinación de los contenidos de silicio, aluminio, hierro y manganeso en muestras de suelo rojo ferralítico por activación con fuentes isotópicas de neutrones. El método descrito es aplicable en el análisis de rutina con una instalación sencilla y relativamente barata. Los resultados obtenidos muestran buena concordancia con la evaluación realizada. La precisión de las determinaciones son: Si-1%, Al-7%, Fe-10% y Mn 5%. Se presentan los valores de sensibilidad y límite de detección para cada elemento analizado.

INTRODUCCIÓN

El análisis por activación neutrónica se ha venido aplicando con un éxito cada vez mayor en las determinaciones de rutina en la industria, la minería, la geología y la agricultura /1-6/. Para ello, las fuentes de neutrones más utilizadas son los generadores de 14 MEV y las fuentes isotópicas de neutrones. Estas últimas tienen la ventaja de ser más baratas, no necesitan instalaciones de blindaje muy complejas y pueden colocarse sin grandes dificultades en las condiciones industriales y de campo, por lo que, no obstante el bajo flujo de las mismas, se han utilizado ampliamente en varias aplicaciones analíticas /2,4,7,8,9/.

El estudio y conocimiento de la composición de los suelos tiene gran importancia desde el punto de vista nutricional de las plantas y de las formas de desarrollo de éstas. Para el análisis de nitrógeno, fósforo y potasio, los principales elementos nutrientes de las plantas se han reportado numerosos trabajos en los que se han utilizado generadores de neutrones /1,10,11,12/. Sin embargo, sobre la determinación de macroelementos en suelos mediante el uso de fuentes isotópicas de neutrones, se ha trabajado poco /7, 13/.

El objetivo del presente trabajo es realizar la determinación de los contenidos de silicio, aluminio, hierro y manganeso en suelos rojos ferralíticos por medio de la activación con fuentes isotópicas de neutrones, de modo que se obtenga un método sencillo y barato que pueda aplicarse en el analisis de rutina.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización del presente trabajo se diseñó y construyó una instalación de irradiación constituida por un bloque de parafina, cuatro fuentes isotópicas de neutrones del tipo Pu-Be y un motor que permite la rotación de la muestra en la posición de irradiación (fig. 1) con el objetivo de lograr una activación uniforme de la muestra.

Se prepararon estándares individuales de Si, Al, Fe y Mn mezclados homogéneamente con ácido oxálico, el cual fue analizado previamente para comprobar que no introduce interferen

cias en la evaluación de los elementos mencionados. Además, se confeccionaron estándares complejos de Fe-Mn, Al-Fe-Mn y Si-Al-Fe-Mn en composición similar a la promedio de los suelos para estudiar la influencia de la presencia de estos elementos en la determinación de uno de ellos en específico. El sistema utilizado de detección y adquisición de datos está constituido por un detector de NaI (Tl) de 6 pulgadas de diámetro por 4 pulgadas de altura con una resolución energética para la línea del Cs-137 de un 13%, un amplificador lineal y un analizador multicanal de 800 canales acoplado con un teletipo para la salida de datos.

Parte Experimental

Teniendo en cuenta las características nucleares de los elementos que se desea determinar, mostradas en la Tabla I, así como su abundancia isotópica se decidió establecer dos condiciones de irradiación con la misma instalación experimental, de modo que se lograra en un caso un máximo en la relación de neutrones rápidos a neutrones térmicos (condición R)y en el otro caso lo inverso (condición T). Para ello se hizo un estudio de la relación antes mencionada utilizando una muestra de óxido de aluminio irradiada en diferentes condiciones. Se empleó aluminio, porque este elemento presenta una reacción con los neutrones rápidos y otra con los térmicos (Tabla I) donde se producen dos radioisótopos diferentes con energías gamma lo suficientemente separadas como para permitir el aná

lisis simultáneo de ambos fotopicos con un detector de NaI (Tl). La condición R se logró colocando las fuentes de neutrones a 2 cm de la muestra y cubriendo ésta con una envoltura de cadmio de 2 mm de espesor, pues este elemento tiene una alta sección eficaz de captura para los neutrones térmicos. En esta condición se obtuvo una relación de 63 neutrones rápidos por cada térmico. La condición T se logró colocando bloques de parafina de 4 cm de espesor frente a cada una de las fuentes de neutrones, con lo que se obtuvo una relación de 2 neutrones rápidos por cada térmico. Se midió además el valor del flujo de neutrones térmicos en la posición de irradiación para la condición T, obteniéndose un valor de $0,836 \times 10^4 n\text{-}cm^{-2}\text{-}seg^{-1}$. Esto se hizo mediante la comparación de la actividad producida en una lámina de aleación Mn-Ni irradiada en la instalación patrón de flujo térmico /14/ e irradiada en la instalación descrita aquí.

Se realizó un estudio preliminar de las muestras de suelo para comprobar que los fotopicos obtenidos como resultado de la irradiación con neutrones rápidos y neutrones térmicos eran los esperados según el análisis teórico. En la fig. 2 se presenta el espectro obtenido al irradiar una muestra de suelo en la condición R durante 30 min. y medida después de un tiempo de 1 min.(a) y 60 min.(b). En el primer caso (fig. 2a) se observa un fotopico bien definido con energía de 1,78 MeV producto del Al-28 y otro con 0,84 MeV del Mg-27 y Mn-56, así como un pico menos definido de 1,01 MeV producto del Mg-

27. En el segundo caso (fig. 2b) se observa el pico de 0,84 MeV del Mn-56. En la figura 3 se presenta el espectro de una muestra de suelo irradiada con la condición T durante 60 min. y medida después de 1 min. de espera. En este caso se observan claramente los picos de 0,84 y 1,78 MeV producto del Mn-56 y Al-28 respectivamente.

Para la determinación del contenido de Si se seleccionó la reacción (n,p) con neutrones rápidos que produce Al-28 por ser la más favorable de todas (Tabla I). La interferencia más importante puede provenir de la reacción con neutrones térmicos del Al que produce el Al-28 y del Mn que produce Mn-56 con una energía de 1,81 MeV, muy cercano al 1,78 MeV. Por ello la evaluación del Si se hizo utilizando la condicion R que prácticamente anula el efecto de las dos reacciones antes mencionadas. por otra parte, el Fe produce con neutrones rápidos el Mn-56, pero esta interferencia puede eliminarse usando un tiempo de irradiación corto, además que la relación de concentraciones Si/Fe es muy favorable al Si. Se realizó una comprobación experimental de lo antes expuesto y se constató la veracidad del análisis teórico, es decir, que el silicio se puede evaluar en estas condiciones sin interferencias.

La determinación del Al se hizo en la condición R, los neutrones rápidos producen el Mg-27 al interactuar con el Al. No se seleccionó la reacción con los neutrones térmicos, a pesar de ser la más sensible de todas, para poder hacer la determinacion simultánea de Si y Al con una sola irradiación de las

muestras. El Mg-27 también se produce con neutrones térmicos a partir del Mg-26 pero teniendo en cuenta las características nucleares de esta reacción, la baja abundancia isotópica del Mg-26 y que la concentración media de Al en los suelos es de un orden superior a la del Mg se consideró despreciable el efecto de esta interferencia. El Mg-27 aparece con neutrones rápidos a partir del Si-30 por la reacción (n, α), mientras que el Mn-56 aparece a partir del Mn y el Fe, por lo que ambos pueden ejercer un efecto interferente sensible en este caso.

La determinación del Mn se hizo con un tiempo de irradiación largo en la condición T usando la reacción (n, γ) que produce el Mn-56. Después de un tiempo de enfriamiento de 30 min., la única interferencia posible se debe al Fe por lo que esto se tuvo en cuenta.

El esquema de tiempos utilizado para la determinación simultánea de Si y Al utilizando la condición de neutrones rápidos fue el siguiente t_i=10 m, t_e=1 m, t_c=10 m para el Si y t_i= 10 m, t_e= 13 m, t_c=10 m para el Al. Para la evaluación cuantitativa del Al se tuvieron en cuenta, correcciones por el contenido de Si y por el de Mn.

La evaluación del contenido de Fe también se hizo con neutrones rápidos mientras que la determinación de Mn se efectuó con neutrones térmicos. El esquema de tiempos para ambas determinaciones fue el mismo t_i=30 m, t_e=60 m, t_c=15 m. Debido a que en la condición R el Mn se activa en una magnitud no

despreciable, se decidió evaluar los contenidos de Fe y Mn mediante el método del sistema de ecuaciones lineales para tener en cuenta la interferencia mutua de ambos elementos /15/.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla II se muestran los resultados de la determinación de Fe, Mn, Al y Si por activación neutrónica (fuente isotópica) y por métodos químicos. En la columna del Si aparecen entre paréntesis los resultados obtenidos por activación con generador de neutrones.

La precisión de la determinación para cada uno de los elementos fue Si-1%, Al-7%, Fe-10%, Mn-5%.

En el caso del Fe el error relativo de la determinación resulta mayor que para los restantes elementos debido fundamentalmente al bajo flujo de las fuentes así como a las características nucleares del hierro.

La sensibilidad y el límite de detección evaluado para un error relativo del 20% para cada uno de los elementos se observa en la Tabla III. En dicha Tabla se comparan los resultados obtenidos con los reportados en /7/. Puede observarse que existe concordancia entre los dos conjuntos de valores, sólo en el caso del aluminio, nuestro valor resulta mayor debiéndose esto al hecho de que la determinación de este elemento se hizo por medio de la reacción (n,p) que es menos sensible. El análisis de la correlación realizado entre los resultados obtenidos por activación neutrónica y por métodos

químicos fueron los siguientes. El coeficiente de correlación en el caso de la determinación de hierro y manganeso no arroja una desviación significativa respecto a la unidad, por lo que se puede plantear una correlación satisfactoria entre los dos métodos.

El coeficiente de correlación obtenido en la evaluación del aluminio muestra un valor de 1,17. Esto es un índice que denota la posible presencia de un error sistemático provocado por la interferencia del Mn-56, a pesar de que se tuvo en cuenta una corrección para evitar este efecto. Esto indica que es necesario mejorar el método usado para hacer la corrección.

En el caso del Si se compararon los resultados obtenidos por activación con fuente isotópica y con el generador de neutrones con los valores obtenidos por el método químico. Los coeficientes de correlación obtenidos son 0,85 y 0,99 respectivamente. Esta diferencia entre los dos métodos de activación respecto al químico podría explicarse por la diferencia entre la densidad del estándar y las muestras.

Se hizo el análisis estadístico de los resultados aplicando el criterio de Student. Los valores obtenidos para la t en comparación con los de la tabla para $\alpha = 0,05$ fueron menores por lo que se puede concluir que en ningún caso se encontró diferencia significativa entre los resultados obtenidos por activación y por la vía química.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos concuerdan aceptablemente con los valores de control hallados por vía húmeda, por lo que se concluye que el método propuesto es válido para la evaluación de los contenidos de Si, Al, Fe y Mn en suelos rojos ferralíticos.

Es posible la determinación de hierro y manganeso utilizando una instalación radiométrica sencilla (analizador monocanal). El tiempo necesario para la evaluación del contenido de ambos elementos es de 4 horas aproximadamente.

La determinación simultánea de Si y Al puede ser realizada con un analizador bicanal en un tiempo de análisis por muestra de 30 minutos.

Resulta factible la implementación práctica de este método para la evaluación de las concentraciones de silicio, aluminio, hierro y manganeso en muestras de suelos cubanos, como análisis de rutina usando un equipamiento sencillo y barato.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al C.Dr. Darío Gandarias por las observaciones y críticas realizadas sobre el presente informe, al Ing. Raúl Aguirre por su colaboración en el diseño y construcción de la instalación de irradiación; a la Téc. Medio Alina Vera por su trabajo en las determina-

ciones por los métodos químicos convencionales; al Ing. G. Sanz por su eficaz ayuda en la confección del presente informe y al Maestro en Ciencias Químicas J. Griffith por sus valiosos consejos y críticas en el desarrollo de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1 Srapenyants R. A., Saveliev I. B., J. Radioanal. Chem. 38,247 (1977).

2 Alaerts, L., Op de Beeck, J. P., Hoste, J. J. Radioanal. Chem. 15, 601 (1973).

3 Das, H. A., van Raaphorst, J. G., Umans, H. J. L. M. Modern Trends in Activation Analysis, Proc. of the 1968 Inst. Conference, National Bureau of Standards Special Publication, V-1, p. 291.

4 Kuusi, J. Idem p. 450.

5 Cosgrove, J. F. Idem p. 457.

6 Gorlki, L., Janczyszyn, J., Loska, L. Idem p. 420.

7 Strain, J. E., Lyon, W. S. Radiochemical Methods of Analysis, V-1, p. 245, IAEA, Vienna, 1965.

8 Beress, M., Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics, V-1, p. 365, IAEA, Vienna, 1956.

9 Griffith, J., Sierra, V., Tesis, Instituto de Investigaciones Nucleares, 1974.

10 Bodart, F., Deconninck, G. J. Radioanal. Chem. 38, 241 (1977).

11 Chuarg, L. S. et. al. J. Radioanal Chem. 38,279 (1977).

12 Bibby, D. M. Champion, H. M. Radiochem Radioanal. Letters 18,177 (1974).

13 Sierra, V., Cabarruy, J. ININ-3 (1979).

14 Zamora, A., Orozco, E., Alvarez, L., Vizoso, S. ININ-RI-21 (1980).

15 Rangarajan, C. BARC-686 (1973).

Tabla I Reacciones Nucleares*

Elemento	Isótopo (Abund.)%	Tipo de Reacción	Secc. Eficaz de Activ.(mb)	Producto	Energ. Gamma(Mev) (Intensidad %)	Período de semidesintegración
Si	Si-28(92,2)	n,p	6,4	Al-28	1,78(100)	2,3 min.
	Si-29(4,7)	n,p	0,56	Al-29	0,511(200)1,27(91)	6,6 min
	Si-30(3,1)	n,α	0,15	Mg-27	0,84(72)1,01(28)	9,45min
Al	Al-27(100)	n,p	4	Mg-27	0,84(72)1,01(28)	9,45min
	Al-27(100)	n,γ	232	Al-28	1,78(100)	2,3min
Mn	Mn-55(100)	n,γ	13 300	Mn-56	0,84(99)1,81(30)	2,58 h
Fe	Fe-56(100)	n,p	1,07	Mn-56	0,84(99)1,81(30)	2,58 h
Mg	Mg-26(11,01)	n,γ	38	Mg-27	0,84(72)1,01(28)	9,45min

*Los valores de las secciones eficaces de las reacciones (n,p) y (n,α) se refieren a neutrones rápidos de un reactor de fisión (muy parecido al espectro de las fuentes isotópicas). Las secciones eficaces (n,γ) se refieren a neutrones térmicos.

Tabla II Resultados de las muestras de suelos

Muestras	Hierro		Manganeso		Aluminio		Silicio		
	A.Q(%)	A.A(%)	A.Q.(%)	A.A(%)	A.Q(%)	A.A(%)	A.Q(%)	A.A(%)	A.A*(%)
M-III	20,06	29,6	0,218	0,22	11,65	12,61	15,07	14,31	16,72 ±0,58
M-IV	17,27	16,6	0,213	0,20	7,60	9,29	23,16	19,80	21,40 ±0,46
M-V	17,33	17,8	0,242	0,21	5,80	8,12	20,09	17,40	21,57 ±0,91
M-VI	16,31	18,6	0,234	0,23	6,45	7,97	22,35	18,21	21,58 ±1,12

*Se utilizó un generador de neutrones.

Tabla III Sensibilidad y Límite de detección para un error relativo del 20%.

Elemento	Sensibilidad (cont/g)	Límite de Detección		
		g	%	%(Strain-Lyon)
Si	124	1,5	0,3	1,6
Al	75	4	0,8	0,3
Fe	9,5	38	7,6	-
Mn	7 283	0,05	0,01	0,02

FUENTE ISOTÓPICA DE NEUTRONES

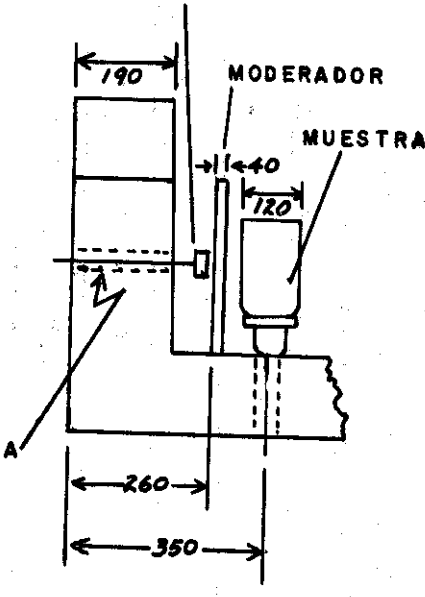

Figura 1 (a)

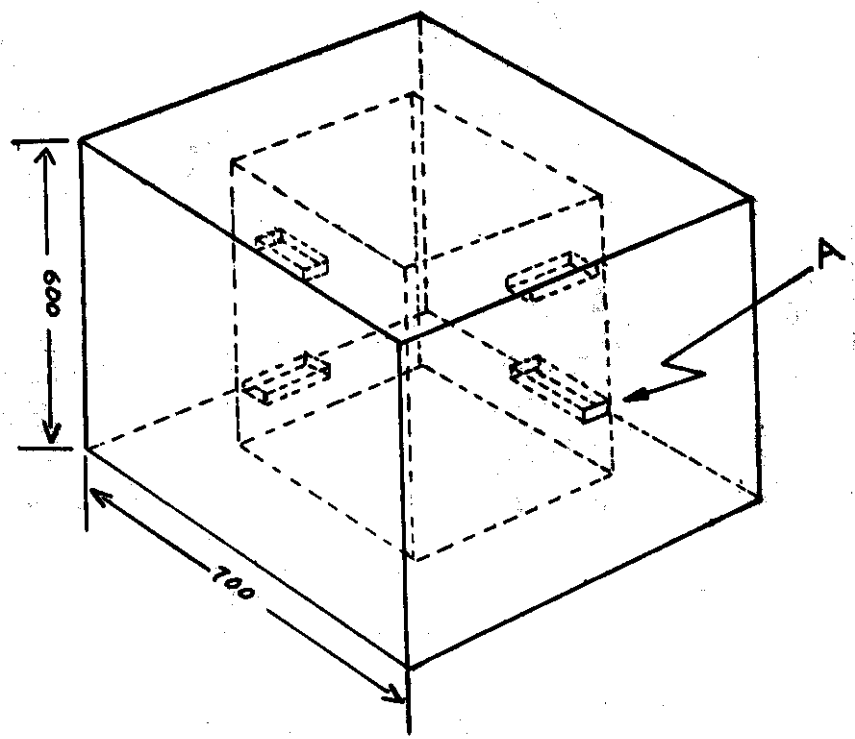

Figure 1 (b)

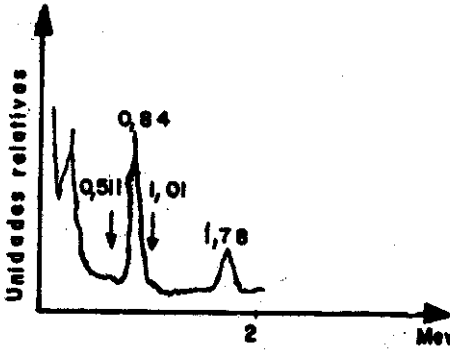

Figura 2 (a)

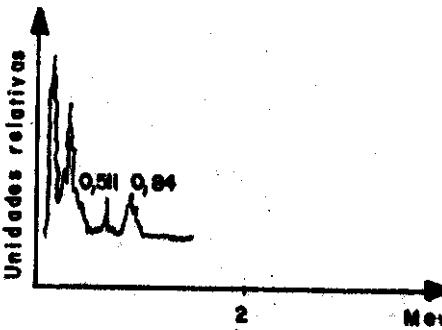

Figura 2 (b)

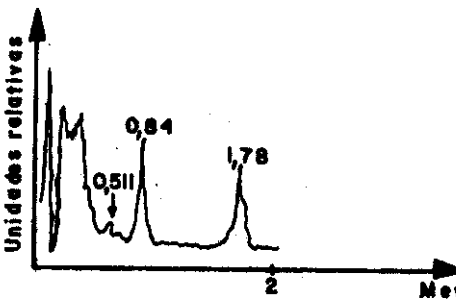

Figura 3