

# Análisis por activación neutrónica de muestras de suelos

G. Capote Rodríguez<sup>1</sup>, R. Padilla Alvarez<sup>1</sup>, G. Pérez Zayas<sup>1</sup>, A.T. Hernández Rivero<sup>2</sup>, M.C. López Reyes<sup>3</sup>, S. Ribeiro Guevara<sup>4</sup>, J. Molina Insfrán<sup>5</sup>

**E**n el presente trabajo se reportan los resultados obtenidos del análisis por activación neutrónica de 30 elementos químicos en 35 muestras de suelos representativas de 17 zonas de la región occidental de Cuba afectadas por una epidemia de neuropatía epidémica.

## Introducción

A finales de 1992, Cuba fue afectada por una extraña enfermedad denominada "neuropatía epidémica"<sup>1</sup> y fueron reportados miles de casos. Muchos especialistas se inclinaron por un origen tóxico-nutricional, por lo que surgió la necesidad de concentrar esfuerzos en la determinación de posibles elementos tóxicos en productos agrícolas de la alimentación humana, en las aguas, los fertilizantes y los suelos de cultivo.

El análisis por activación neutrónica en su variante instrumental (AANI) es una técnica analítica no destructiva de elevada exactitud y sensibilidad, por lo que ha sido utilizado por numerosos autores<sup>2,3,4,5</sup> en la determinación de la composición multielemental de suelos.

Como parte de las investigaciones que se realizan en el marco del Proyecto de Asistencia Técnica CUB/2/008 "Estudios para determinar posibles causas de la

epidemia de neuropatía en Cuba", se reportaron en un trabajo anterior<sup>6</sup> los resultados del análisis de 146 muestras de suelos por Fluorescencia de Rayos X (FRX) y por AAN. Por limitaciones en las condiciones experimentales no todas las muestras pudieron ser analizadas por AAN, así como no se lograron los mejores parámetros en reproducibilidad y exactitud.

En el presente trabajo se realizó la determinación por AANI de la concentración de 30 elementos químicos en 35 muestras de suelos representativas de las 17 zonas de la región occidental de Cuba en estudio, con el objetivo de lograr una caracterización más completa. Se reportan los parámetros metrología de las determinaciones, así como los resultados obtenidos.

## Materiales y métodos

### Muestras

Los suelos analizados correspondieron a 17 campos de las dos provincias occidentales de Cuba. Los mismos se tomaron a dos profundidades (0-20 y 20-40 cm). Las muestras fueron molidas y tamizadas a 200 mesh. Se prepararon dos réplicas por cada muestra, las cuales fueron secadas hasta peso constante a temperatura ambiente en una desecadora y envasadas en portamuestras cilíndricos de

<sup>1</sup> Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear (CEADEN), La Habana, Cuba.

<sup>2</sup> Centro de Isótopos (CENTIS), La Habana, Cuba.

<sup>3</sup> Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), México, México.

<sup>4</sup> Centro Atómico Bariloche (CAB), San Carlos de Bariloche, Argentina

<sup>5</sup> Universidad Nacional de Asunción (UNA), Asunción, Paraguay.

*El análisis por activación neutrónica en su variante instrumental (AANI) es una técnica analítica no destructiva de elevada exactitud y sensibilidad*

polietileno sellados con calor. El peso de muestra utilizado fue de 100-200 mg.

Se aplicó el AANI relativo para lo cual se utilizó la muestra certificada de referencia (MCR) SOIL-7<sup>7</sup> del OIEA, la cual tiene reportados alrededor de 50 elementos. Para la comprobación de la exactitud de los resultados se utilizó como analito de composición conocida la MCR SL-1, igualmente certificada por el OIEA<sup>6</sup>. Se prepararon 4 réplicas de cada una y fueron secadas, pesadas y envasadas de forma similar a las muestras de suelos. Los portamuestras con los suelos y las MCR se colocaron en contenedores de aluminio en un número de 10, siendo sellados a presión y sometidos a la irradiación.

### *Irradiación*

La irradiación de las muestras se realizó en dos instalaciones:

1. En el reactor de investigación del Centro Atómico Bariloche (CAB), Argentina. El reactor RA-6 es de tipo piscina y sus elementos combustibles son de uranio enriquecido al 90%, utilizando agua desmineralizada como moderador y refrigerante. Su potencia máxima es de 0,5 MW y en la zona de irradiación se obtienen flujos de  $6 \times 10^{12}$  n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> para los neutrones térmicos y de  $2 \times 10^{11}$  n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> para los epitérmicos. Estos flujos fueron medidos con exactitud utilizando monitores de Co y de Au-Al, respectivamente, con el objetivo de aplicar el método absoluto para el cálculo de las concentraciones. El tiempo de irradiación de las muestras ( $t_{irr}$ ) fue de 8 horas.
2. En el reactor de investigación TRIGA MARK III de 1 MW de potencia, del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) de México, el cual alcanza un flujo de neutrones térmicos en la zona de irradiación de  $9 \times 10^{12}$  n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, el  $t_{irr}$  fue de 30 horas.

### *Medición de las muestras y procesamiento de los datos*

Las muestras fueron medidas dos veces con el objetivo de determinar la mayor cantidad de elementos y eliminar interferencias espectrales. La primera medición ( $t_{enf} \approx 5 - 7$  d) permitió determinar los elementos que originan productos de activación con períodos de semidesintegración ( $T_{1/2}$ ) relativamente cortos. Con la segunda medición ( $t_{enf} \approx 60$  d) se determinaron los elementos a través de isótopos de  $T_{1/2}$  más largos. Los datos nucleares utilizados fueron tomados de<sup>8</sup>.

Los espectros gamma de las muestras activadas se registraron mediante dos sistemas espectrométricos:

1. Sistema 1: compuesto por un detector HPGe con ventana de Be de la firma ORTEC con resolución energética de 1,5 keV para la línea de 662 keV del <sup>137</sup>Cs y 1,8 keV para la línea de 1332 keV del <sup>60</sup>Co, acoplado a un sistema espectrométrico con un AMC de 4096 canales y a una PC (Centro Atómico Bariloche).
2. Sistema 2: conformado por un detector HPGe de 60 cm<sup>3</sup> de volumen efectivo de la firma CANBERRA y una resolución energética de 2,7 keV para el fotopico del <sup>60</sup>Co de 1332 keV, conectado a un sistema automatizado ADC NUCLEUS II de 8192 canales y acoplado a una IBC-PC (ININ). Para procesar los espectros gamma de las muestras irradiadas y el cálculo de las concentraciones por el método relativo se aplicó el programa ACTAN<sup>9</sup>, desarrollado en el CEADEN.

### *Resultados y discusión*

La exactitud y reproducibilidad de las determinaciones se evaluaron analizando 10 réplicas de la MRC SL-1 (10 contenedores con 1 SOIL-7 y 1 SL-1 en cada uno). Para todos los elementos

analizados se comprobó que la exactitud y la reproducibilidad del método para los elementos determinados nunca excedieron el 15 y el 20% respectivamente (ver Cuadro 1).

Los resultados del análisis de los suelos se muestran en las Figuras 1 (%) y 2 ( $\mu\text{g/g}$ ). Los valores promedio de todas las determinaciones realizadas se muestran con el símbolo

En el Cuadro 2 se muestran los intervalos de concentración obtenidos para el As, el Th y el U, comparados con los intervalos de concentración de estos elementos en suelos de otros países<sup>5</sup>.

Como se puede observar del Cuadro 2 no existen valores anómalos para las concentraciones medias de estos elementos con respecto a las reportadas en otros países. El uso de fertilizantes fosfatados o rocas fosfóricas en calidad de alternativos pudiera aportar concentraciones apreciables de U y Th, sin embargo a nivel global no se observa una contribución significativa. Aunque la concentración promedio de As no es significativamente superior a las reportadas en otros países, la baja correlación existente entre los resultados de Sb y As ( $r=0,7064$ ) puede indicar que para algunos suelos las concentraciones altas de As pudieran ser de origen antropogénico.

**Cuadro 1.** Exactitud y reproducibilidad al analizar la MPR SL-1 vs la MPR SOIL-7 ( $n=10$ , contenidos en  $\mu\text{g/g}$ )

Elem.	Certific.	Exper.	Repr(%)	Exact(%)
Na(%)	0,17(1)	0,18(1)	5,6	5,9
K(%)	1,5(*)	1,4(1)	7,1	6,7(*)
Sc	17(1)	17(1)	5,9	<2
Cr	104(9)	101(10)	1,0	2,9
Fe(%)	6,74(17)	6,7(1)	1,5	0,6
Co	20(2)	22(2)	9,1	9,1
Zn	223(10)	219(20)	8,9	1,8
As	28(3)	30(2)	7,1	6,7
Br	7(2)	6(1)	16,7	14,3
Rb	113(11)	112(20)	17,7	0,89
Sb	1,3(1)	1,5(1)	7,7	15,4
Cs	7,0(9)	7(1)	14,3	<5
Ba	639(53)	711(160)	25	11,3
La	53(3)	50(2)	3,8	5,7
Ce	117(17)	111(10)	9,0	6,0
Nd	44(3)	56(8)	18	27
Sm	9,3(5)	9,3(4)	4,3	<5
Eu	1,6(*)	2,1(4)	25	31(*)
Tb	1,4(*)	1,2(4)	28	14(*)
Yb	3,4(6)	3,4(4)	11,8	<5
Lu	0,54(*)	0,5(1)	18,5	7,4(*)
Hf	4,2(6)	4,8(5)	11,9	14
Ta	1,6(*)	1,6(2)	12,5	<5(*)
Th	14(1)	16(2)	14,3	14,3
U	4,0(3)	4,1(5)	12,5	2,5

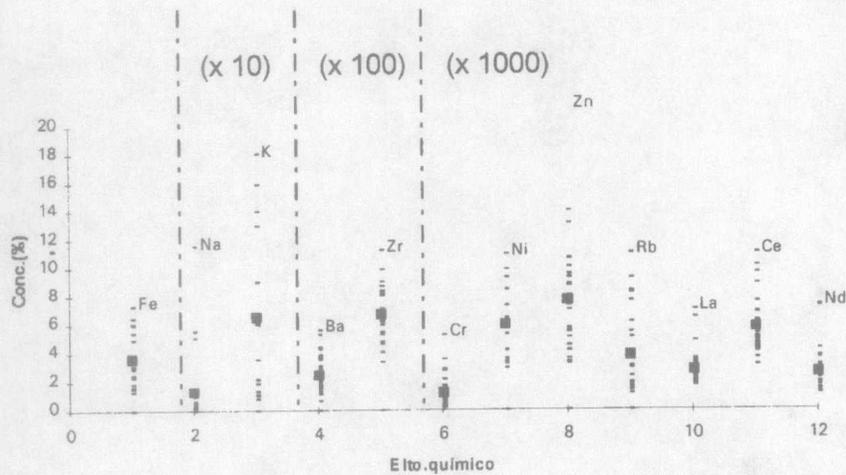
**Cuadro 2.** Comparación de los valores de As, Th y U con los reportados para diferentes países.

País	As ( $\mu\text{g/g}$ )		Th ( $\mu\text{g/g}$ )		As ( $\mu\text{g/g}$ )	
	Intervalo	Vmedio	Intervalo	Vmedio	Intervalo	Vmedio
EE.UU.	<0,1- 93,2	7	2,2 - 21,0	7,6	0,3 - 10,7	3,7
Japón	0,4 - 70		11			
Gran Bretaña	4,0 - 95		16,3			
Noruega	0,7 - 8,8		2,5			
Canadá			4,2 - 8,0 14,1	0,72 - 2,05	1,22	
Alemania			0,4 - 15	8,0	0,42- 11,02	
Jamaica	3 - 76		0,9 - 25		0,7 - 14	
Cuba (este trabajo)	4,1 - 17,0	9,8	5 - 12,3	7,2	1,5 - 5,6	3,1

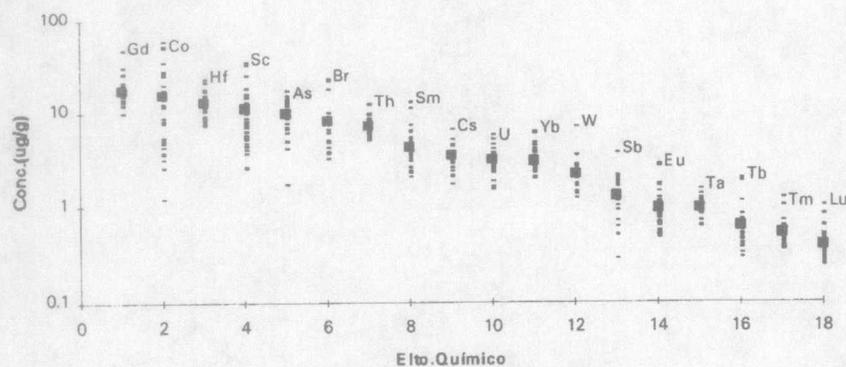
### Conclusiones

La aplicación del AANI permitió realizar una caracterización bastante completa de

la composición química de los suelos estudiados, así como obtener información relevante sobre la concentración en lo mismos de elementos minoritarios, traza y



**Figura 1** Resultados para los elementos mayoritarios y minoritarios.



**Figura 2** Resultados de las determinaciones para los elementos traza.

tóxicos, de sumo interés para futuros análisis.

## Referencias

1. *Boletín Epidemiológico*. Organización Panamericana de la Salud. Vol.14, No.2, (julio de 1993).
2. H.U.Fusban, Ch.Segebade, B.F.Schmitt "Instrumental multielement activation analysis of soil samples". *J.of Radioanal. Chem.*, vol.67, No. 1 (1981), p.101-117.
3. R.Zaghloul, S.El-Demerdashe, M.A.Abdel-Salam, E.A.Bakhoum "Nondestructive neutron activation analysis of some soil clays of Egypt". *J.Radioanal. and Nuclear Chem.*, Articles, vol. 109, No. 1 (1987), p.153-167.
4. S.Bajo, A.Wyttenbach, L. Tobler, H. Conradin. "Multielement determination in soil extracts by instrumental neutron activation analysis". *J.Radioanal. Nuc. Chem.*, Articles, vol.134, No. 1 (1989), p181-191.
5. H. Robothan, G.C.Lalor, A. Mattis, R.Ratray, C.Thompson. "Trace elements in Jamaican soils". *J.Radioanal. Nucl. Chem.*, Articles, vol. 116, No. 1 (1987), p.27-34.
6. Padilla R. y otros "Análisis de muestras de suelos por técnicas nucleares", *Memorias del XXI Congreso Latinoamericano de Química*, Ciudad de Panamá, mayo 1994.
7. Analytical Quality Control Services. Intercomparison runs Reference Materials. IAEA. Vienna, Austria.1994.
8. Mednis I. V.. Gamma-izluchenie radionuclidov, primeniemyj v neitronno-aktivacionnom analize. Spravochnik. Riga. "Zinatne".1987.
9. R.Pérez, Capote R. *Final Report of the IAEA Research Contract 5014. Research and Development of software for Neutron Activation Analysis*. La Habana, Cuba.1993.