

SINTESIS DE FOSFATO FERRICO Y MARCACION POR INTERCAMBIO ANIONICO CON P-32

Manuel CASTRO, Alfredo DIAZ

DEPARTAMENTO DE RADIOISOPPOS, IPEN, Apartado 1687,

Lima - Perú

RESUMEN

Se presentan los resultados experimentales de la obtención del Fosfato Férrico marcado por intercambio isotópico. Para lograr esto, preliminarmente se marcó por intercambio aniónico con P-32 una determinada cantidad de ácido fosfórico obteniéndose por precipitación el Fosfato Férrico con una actividad específica de $48.9 \mu\text{Ci/g P}_2\text{O}_5$. El fósforo se determinó por colorimetría mediante la formación del complejo Vanado-molibdo-fosfórico y la actividad se cuantificó en un centellador líquido por aplicación del Efecto Čerenkov.

ABSTRACT

Experimental results in obtaining labelled ferric phosphate by isotopic interchange are presented. To get that, a determined quantity of phosphoric acid is formerly labelled by amoniac interchange using P-32, in order to obtain by precipitation the ferric phosphate with a specific activity of $48.9 \mu\text{Ci/g P}_2\text{O}_5$. Phosphorus was tested by colorimetry through the formation of the Vanado-molybdo-phosphoric complex and the activity was measured in a liquid scintillometer by applying the Čerenkov Effect.

1. INTRODUCCION.-

El fosfato férrico es una molécula inorgánica que se encuentra en la naturaleza formando parte de algunos minerales [1] como: Beraunita, Cacoxenita, Fosfosiderita, Estrangita, etc.

Su aplicación como fertilizante especial para frutales [1] y su importancia en el estudio de los suelos ácidos nos impulsó primero a sintetizarlo inactivo en nuestros laboratorios y luego en una segunda fase sintetizarlo y marcarlo al mismo tiempo con fósforo-32.

El Fosfato férrico constituye un nuevo fertilizante marcado en nuestro medio y nos permitirá conocer mejor la relación suelo-planta especialmente en frutales.

La determinación de la actividad específica de la muestra nos llevó consigo la utilización de dos nuevos equipos recibidos por la Dirección de Aplicaciones como parte del Programa Regular de Ayuda Técnica del OIEA. El contenido en fósforo de la muestra se realizó por Colorimetría en un Espectrofotómetro BAUSCH LOMB-SPECTRONIC 21, mientras que la Actividad se de-

terminó por Efecto Cerenkov en un equipo de Centalleo Líquido modelo TRI-CARB-300 C; en forma colateral se realizaron experiencias para su calibración, Estudio del Efecto Cerenkov, determinación de eficiencia y volumen óptimo de solución para medición de Fósforo 32.

2. TECNICA DE MARCACION.—

Intercambio isotópico entre el ion $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ y el anión del ácido fosfórico (Portador isotópico) y precipitación del Fosfato férrico con Tricloruro de hierro.

Un volumen conocida de H_3PO_4 q.p. se marca por intercambio aniónico con $x \mu\text{Ci}$ de H_3PO_4 - P-32 durante 24 horas como mínimo [2]. Se adiciona FeCl_3 en cantidad estequiométrica a la solución anterior y se deja 24 horas a 90°C sobre una plancha calefactora. El precipitado resultante fue lavado varias veces con agua, alcohol y acetona. Se secó a 400°C y se determinó la actividad específica, extrayendo el fósforo con HCl concentrado. La ecuación química es la siguiente:



— Parámetros de la síntesis:

Actividad de H_3PO_4 — P32	:	612 μCi (22.12.81)
Volumen de ácido fosfórico q.p.	:	23.0 m.
Peso de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	12.03
Tiempo de intercambio entre aniones	:	6 días.
Tiempo de reacción	:	48 hrs.
Temperatura de precipitación	:	90°C
Temperatura de secado	:	400°C
Tiempo de secado	:	3 hrs.

3. CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DEL FOSFATO.

Forma química	:	FePO_4
Peso molecular	:	150.83
Forma	:	Polvo amorfo muy fino. color rosado ligero.
Temperatura de deshidratación [3]	:	140°C
Gravedad específica	:	2.87
Solubilidad en gramos por 100cc.	:	[3]
Agua fría	:	Soluble muy ligeramente.
Agua caliente	:	0.67
HHO_3	:	Insoluble
H_2SO_4 , HCl conc.	:	Soluble
Contenido de fósforo elemental	:	20.53 %
Contenido de P_2O_5	:	47.04 %
Peso teórico de acuerdo con la reacción	:	6.7103 g
Peso experimental	:	4.8720 g

4. DETERMINACION DE FOSFORO.

Se determinó el contenido fosfórico de las muestras por Colorimetría [4,5], que implica la formación de un complejo vanadomolibdofosfórico de color amarillo cuando se le agrega el

reactivo de Barton [4]. Las lecturas se realizaron en un Espectrofotómetro BAUSCH LOMB-Spectronic 21. El equipo queda calibrado con la construcción de una curva patrón empleando la solución de Bray-Kurtz [4].

4.1 Solución Patrón de Bray - Kurtz:

Se pesa 0.10975 g, de Fosfato monopotásico: KH_2PO_4 , desecado 2 hrs. a 105°C y enfriado en desecador, se disuelve en aproximadamente 200 ml. de agua destilada. Se adicionan 0.5 ml. de H_2SO_4 conc. y se enrasa a 500 ml. con agua destilada. Esta solución es de 50 p.p.m.

4.2 Reactivo de Barton:

Solución A: Se toman 12.5g de Molibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y se disuelve en 200 ml. de agua destilada a 50°C .

Solución B: Se pesa 0.625g. de Metavenadato de amonio y se disuelve en 150 ml. de agua hirviendo. Dejar enfriar y agregar 125 ml. de HNO_3 concentrado. Se vierte A sobre B y se enrasa a 500 ml.

4.3 Solución Standar:

Se toma 10 ml. de la solución de Bray-Kurtz y se agrega 5ml. del reactivo de Barton. Enrasar la mezcla a 50 ml. Esta nueva solución contiene $500 \mu\text{g}$ de fósforo.

4.4 Curva de Calibración:

Reactivo de Barton/muestra : 5 ml.
Longitud de onda : 400 nm

Los siguientes fueron los valores obtenidos para la construcción de la curva de la Fig. No. 1.

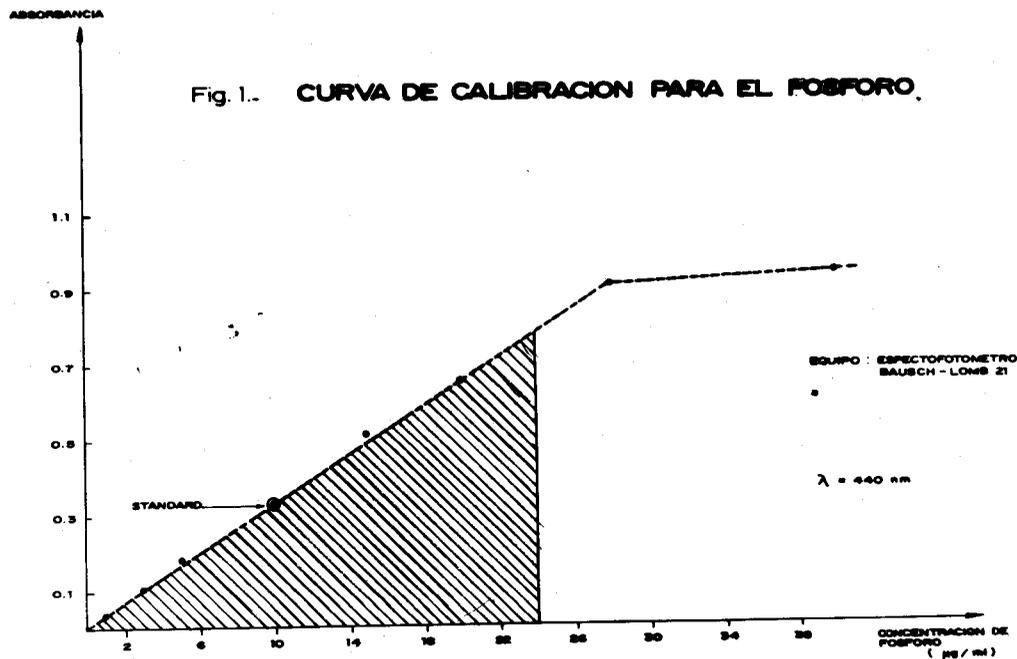


TABLA No. 1

Muestra	Solución Bray-Kurtz	Absorbancia	$\mu\text{gP/ml.}$
1	1 ml	0.037	1
2	3	0.111	3
3	5	0.185	5
4	10	0.334	10
5	15	0.521	15
6	20	0.652	20
7	30	0.913	30
8	40	0.944	40

5. MEDICION DE LA ACTIVIDAD RESULTANTE.

Para determinar la actividad específica del producto se procedió a extraer el fósforo total —fósforo 31 y fósforo 32— con HCl conc. y la solución así obtenida se transfirió a viales de centelleo de polietileno para la determinación del fósforo 32 por efecto Cerenkov utilizando un equipo de centelleo líquido modelo TRI-CARB—300 C PACKARD.

La utilización de este equipo llevó consigo la ejecución de algunas experiencias preliminares ya que dicho equipo fue montado y puesto a punto por primera vez en el Dpto. de Radio isótopos, lo que implicó como paso inmediato la calibración del mismo.

5.1 Características del equipo [6]:

El TRI—CARB 300 C de Packard consta de un sistema de microprocesadores que gobiernan el cambiador de muestras y el control de 15 Programas almacenados en la memoria. El Programa seleccionado es mostrado en el Video Display, donde el operador puede "conversar" y fijar las condiciones de operación.

5.2 Calibración del aparato:

Para tal efecto se utilizaron patrones sin quenching de H-3 y C-14 y Standar Background Packard. Los resultados experimentales obtenidos - Tabla No. 2 - están dentro de los rangos consignados por el fabricante.

TABLA No. 2

	Valor consignado por el Fabricante	Valor experimental
Eficiencia para C-14	\geq 90 o/o	94.60 o/o
Eficiencia para H-3	\geq 58 o/o	61.02 o/o
Background	\leq 30 CPM	22 CPM
Parámetro indicador de Quench (QIP)	1000 \pm 5 o/o	984
Variancia de valores QIP	\leq \pm 3 o/o	0.91 o/o

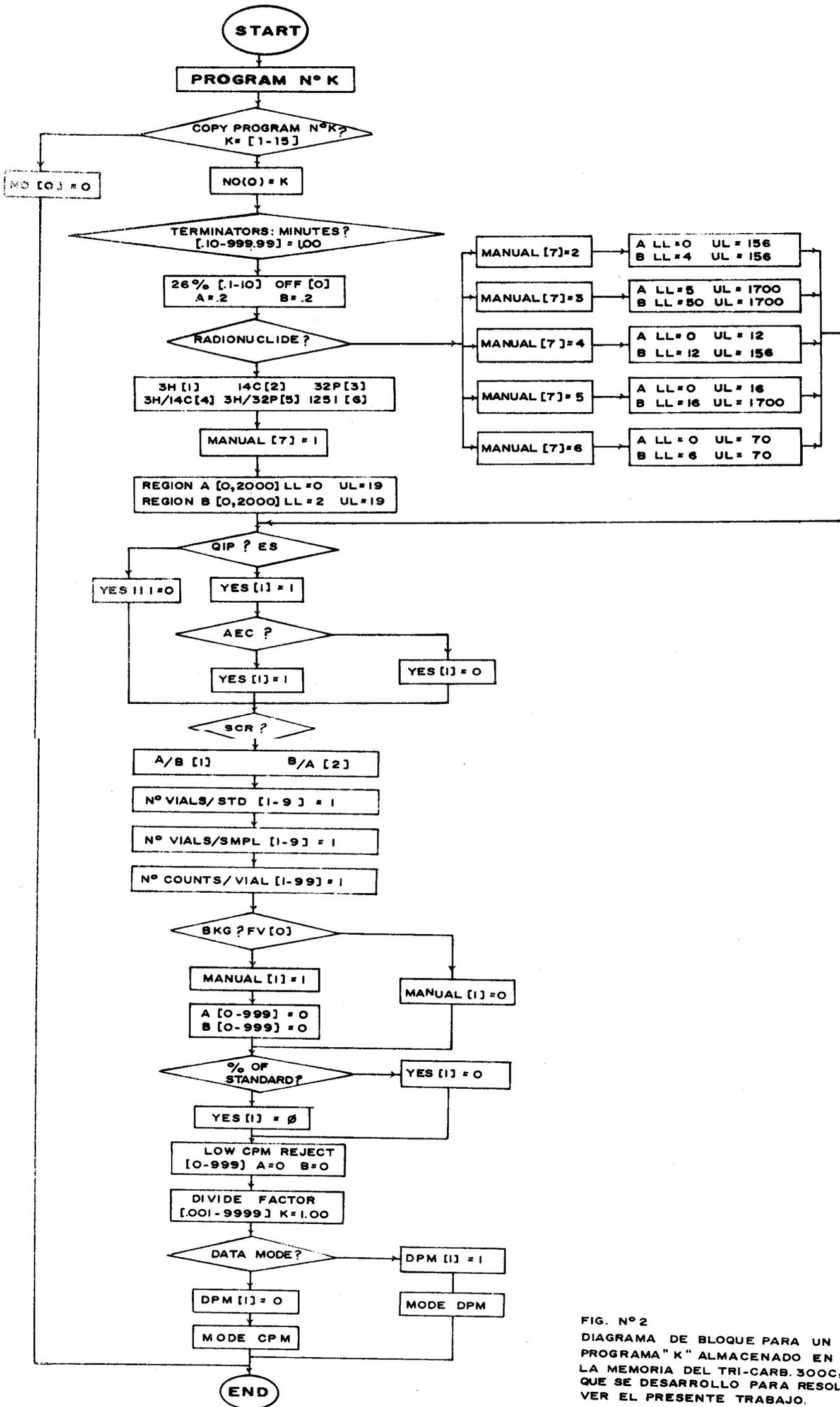


FIG. N° 2
 DIAGRAMA DE BLOQUE PARA UN
 PROGRAMA "K" ALMACENADO EN
 LA MEMORIA DEL TRI-CARB. 300C,
 QUE SE DESARROLLO PARA RESOL-
 VER EL PRESENTE TRABAJO.

5.3 Efecto Cerenkov en diferentes solventes y su eficiencia en la determinación de fósforo -32:

Radiación Electromagnética —luz— es emitida siempre y cuando una partícula cargada tal como una partícula beta pasa a través de un medio [7,8] en el cual su velocidad es menor que la velocidad de la partícula. La velocidad de la partícula está controlada particularmente por el índice de refracción del medio.

Cuando:

$$\beta > \frac{1}{n} \text{ ó } \beta n > 1$$

Radiación Cerenkov es emitida y puede ser observada.

Dado que:

- K = Energía Cinética de la partícula
- E = Energía total de β
- M_0c^2 = Masa en reposo β
- c = Velocidad de la luz para $n = 1$
- n = Índice de refracción

K puede ser escrita como:

$$K = E - M_0c^2 \quad (1)$$

siendo:

$$E = \frac{M_0c^2}{(1 - \beta^2)^{1/2}} \quad (2)$$

Reemplazando (2) en (1):

$$K = \frac{M_0c^2}{(1 - \beta^2)^{1/2}} - M_0c^2 \quad (3)$$

Además:

$$M_0c^2 = 0.511 \text{ MeV} \quad (4)$$

(4) en (3)

$$K = 0.511 \left(\frac{1}{(1 - \beta^2)^{1/2}} - 1 \right) \text{ MeV} \quad (5)$$

Ya que la Radiación Cerenkov es observada cuando:

$$\beta n > 1 \text{ ó } \beta > \frac{1}{n}, \text{ entonces:}$$

$$\beta^2 > \frac{1}{n^2} \quad (6)$$

de (5) y (6) tenemos:

$$K > 0.511 \left[\frac{1}{(1 - 1/n^2)^{1/2}} - 1 \right] \text{ MeV} \quad (7)$$

La ecuación (7) nos indica, que para un solvente de Índice de refracción n , sólo aquellas partículas beta cuya Energía cinética sea mayor que el segundo miembro de la desigualdad producirán Efecto Cerenkov.

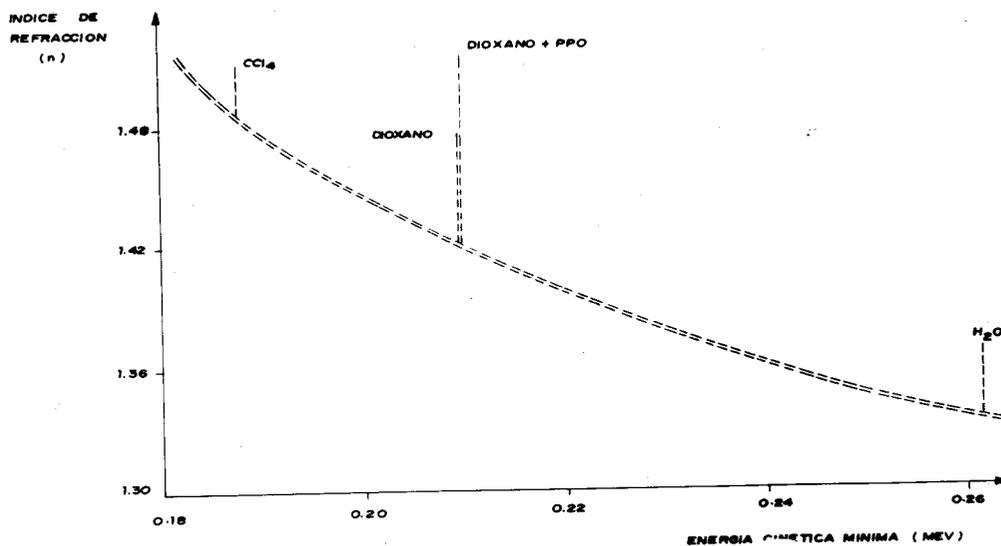
Para llevar a cabo la parte experimental se agregaron 33,868 dpm de H_3PO_4 - P-32 a cada vial y se completó el volumen final a 15 ml. con los diferentes solventes dados en la Tabla No. 3, obteniéndose las eficiencias que se muestran a continuación:

TABLA No. 3

Muestra	Solvente	n	$K(\text{min})\text{MeV}$	Eficiencia (%)
1	H_2O	1.333	0.262	38.7
2	CCl_4	1.485	0.188	26.1
3	Dioxano	1.420	0.208	33.7
4	Dioxano + PPO	~ 1.420	~ 0.208	60.5

La Fig. No. 3 muestra la Energía cinética mínima de las partículas beta para producir Efecto Cerenkov en función del Índice de refracción del solvente en el que tendrá lugar el efecto.

FIG. N° 3 - INDICE DE REFRACCION Vs ENERGIA CINETICA (min.)



5.4 Volumen óptimo de Solución centelladora [9]:

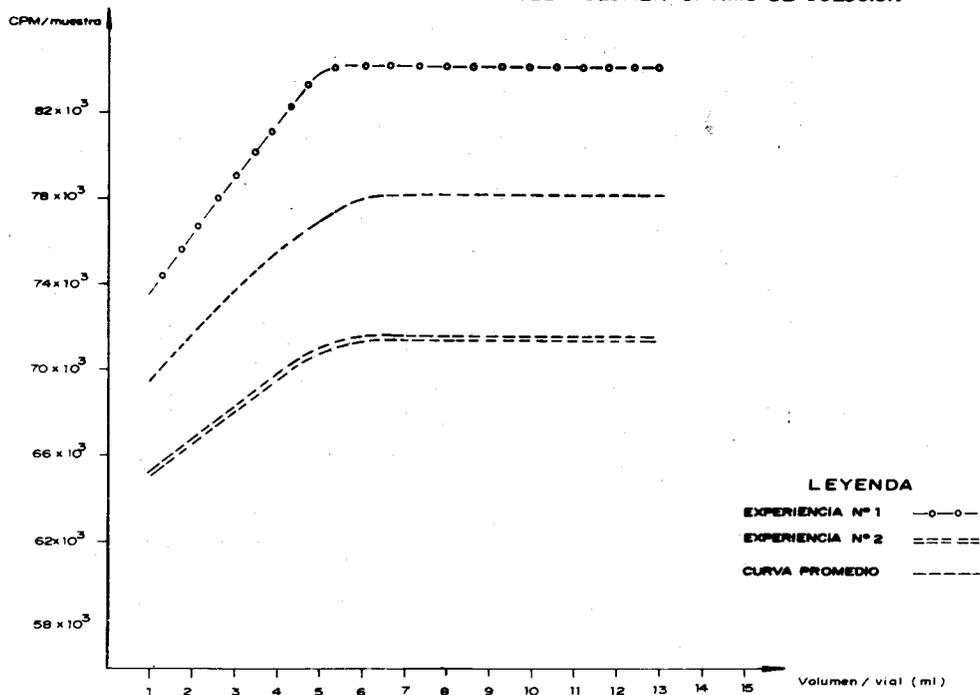
En este caso la solución centelladora es el agua y para determinar el volumen óptimo se preparó un patrón de P-32 cuya concentración fue de 214,518 dpm/ml; adicionándose a \bar{v}/u de los viales de centelleo la misma actividad. A fin de hacer variar la geometría de las muestras se incrementó el volumen de agua obteniéndose de ese modo las eficiencias de conteo que se dan en la Tabla No. 4.

TABLA No. 4 (*)

Muestra	Volumen H ₂ O	CPM/muestra	Eficiencia (o/o)
1	1 ml	69,541	34.0
2	2	71,525	35.0
3	3	72,965	35.7
4	4	75,643	37.0
5	5	76,666	37.5
6	6	78,077	38.2
7	7	75,204	36.8
8	8	79,325	38.8
9	9	77,720	38.2
10	10	76,655	37,5
11	11	77,010	37.7
12	12	75,585	37.0
13	13	78,801	38.5
14	14	74,391	36.4

* Los valores dados corresponden al promedio de dos experiencias. La Fig. No. 4 muestra ambas curvas experimentales y la promedio; a partir de la cual se obtiene como volumen óptimo 6 ml. con una eficiencia de conteo de 38.2 o/o.

FIG. N° 4- DETERMINACION DEL VOLUMEN OPTIMO DE SOLUCION



5.5 Actividad específica del Fosfato férrico:

Las muestras de Fosfato férrico marcado de diferentes pesos se colocan en vasos de precipitado para la extracción de fósforo con HCl concentrado. Las muestras disueltas se enrasan a 100 ml. y se determina la actividad específica correlacionando el peso total de fósforo determinado por Colorimetría y la actividad de la muestra [10].

Resultados:

Volumen Acido/muestra : 10 ml.
Tiempo de extracción : 22 hrs.
Fecha de lectura : 06.01.82

TABLA No. 5

Muestra	Peso fosfato (mg)	mg P/100 ml.	CPM/01. ml.	Ae (CPM/mg P)
1	12.2	2.797	248	88,666
2	31.2	7.143	657	91,978
3	22.2	5.238	466	88,965
4	17.2	3.809	376	98,698
5	31.2	7.302	676	92,577
TOTAL	114.0	26.289	2423	460,577

6. COMPOSICION QUIMICA DEL PRODUCTO OBTENIDO:

Un análisis químico cuantitativo por elementos dio los siguientes resultados:

Elemento	Contenido en peso	
	Muestra %/o	Valor teórico (%/o)
P	20.86	20.54
Fe	37.56	37.03

Con lo que se obtienen las siguientes relaciones:

Atomos fósforo/Mol FePO_4 = 1.0157

Atomos hierro/Mol FePO_4 = 1.0143

Estas relaciones nos conducen a formular la siguiente composición para la muestra:

$\text{Fe}_{1.0157} \text{P}_{1.0143} \text{O}_4$
o simplemente FePO_4

7. RESULTADOS RADIOQUIMICOS.

Actividad específica promedio (S)

S = 92.167 CPM/mg P

S = 0.116 $\mu\text{Ci}/\text{mg P}$
S = 116 $\mu\text{Ci}/\text{g P}$
S = 23.7 $\mu\text{Ci}/\text{g Fosfato férrico}$
S = 18.9 $\mu\text{Ci}/\text{g P}_2\text{O}_5$
Actividad obtenida: 116 μCi .

Masa de ^{32}P (M_2) que originan 92,167 CPM

$$M_2 = 3.69 \times 10^{-13} \text{ g}$$

Masa de fósforo estable (M_1)

$$M_1 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Relación final de masas:

$$\frac{P - 31}{P - 32} = 2.7 \times 10^9$$

8. CONCLUSIONES.

- 8.1 Las actividades específicas obtenidas son constantes para las diferentes muestras, lo que nos indica una marcación uniforme.
- 8.2 La relación inicial de masas (R_i) entre el fósforo estable y el fósforo - 32 favorece el intercambio isotópico aniónico. Los cálculos nos demuestran que la relación final de masas ($R_f = 2.7 \times 10^9$) es prácticamente igual a R_i , lo que evidencia una marcación uniforme del producto.
- 8.3 Pruebas de insolubilidad del producto en HNO_3 6N durante varias horas corroboran cualitativamente la marcación del producto, debido a que no se detecta actividad en el líquido sobrenadante, constituyendo esto otro aspecto de la identificación del producto.
Ampliando lo anterior, se debe agregar que tanto el alcohol como la acetona utilizados para el lavado del producto no dan signos de actividad en el detector de centelleo líquido.

9. REFERENCIAS.

- [1] The Merck Index, Editor Martha Windholz, Merck Co, Inc. 1976, 525.
 - [2] V.C. BITTENCOURT, V.B. GOMES 1975, Avellaceo da Disponibilidade do P de fosfato de Fe o de Al. Centro de Energía Nuclear Na Agricultura USP-CNEN.
 - [3] Handbook of Chemistry and Physics, Editor Robert Weast 1980, B-87, D-97.
 - [4] Rodolfo A. Ghelfi. Marcación de Superfosfato Triple de Calcio con P-32 y determinación de Fósforo por Colorimetría. Div. Agropecuaria CNEA.
 - [5] K. Klatzer, A. Zemen 1979 - Automated Determination of Phosphorus, Radiochem. Radionucl. Letters 38 (4) 247-254.
 - [6] The TRI-CARB 300 C and 300 CD Liquid Scintillation Systems by Packard. Operation Manual 1980.
 - [7] Henry Semat. Física Atómica y Nuclear 4ta. Ed. 144 - 146.
 - [8] M.P. Neary. Nuclear Laboratory Experimental Manual Backman 56-58.
 - [9] James A. Gibbs. Sample Preparation for Liquid Scintillation Counting Packard. 116.
 - [10] Manuel Castro. Marcación de Fertilizantes, 1979. Primer Conversatorio sobre Aplicaciones de los Radioisótopos y Radiaciones 21-25.
-

Síntesis de fosfato férrico y marcación por intercambio
aniónico con P-32 por Manuel Castro, Alfredo Díaz se
distribuye bajo una Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional.