

DETERMINACION DE VANADIO EN PETROLEOS POR ACTIVACION NEUTRONICA

Miryam LOPEZ KITANO

Ricardo ESPINOSA GARCIA

INSTITUTO PERUANO DE ENERGIA NUCLEAR
Aptdo 1687 - Lima 13 - PERU

RESUMEN

Se determina la concentración de vanadio en una muestra de petróleo crudo peruano mediante el método por activación neutrónica. Las muestras fueron irradiadas durante 20 minutos con un flujo de neutrones térmicos de 1.75×10^7 n/cm² - s en un conjunto subcrítico. La actividad de las muestras producida se mide durante 15 minutos después de ser irradiadas. El resultado es de 28.3 ± 0.8 p.p.m. y una desviación típica de 2.8 %. El límite de detección del método es 4 p.p.m.

ABSTRACT

The vanadium concentration in one peruvian petroleum sample was determined by neutron activation analysis. The sample was irradiated during 20 min by a thermal neutron flux of 1.75×10^7 n/cm² - s in a sub-critical system. Activity produced on the sample was counted during 15 min after being irradiated. Results for the sample is the 28.3 ± 0.8 p.p.m. and the standard deviation 2.8 %. The limit of the detection with this method is 4 p.p.m.

1. INTRODUCCION

El estudio de trazas de elementos contenidos en el petróleo crudo es importante en el campo de investigación petrolera, así como para el estudio de la geoquímica del petróleo; su conocimiento contribuye al estudio de la historia de los campos petrolíferos, al proceso de refinamiento del petróleo y al control de calidad de los productos [1, 2].

Los elementos metálicos como el hierro, níquel, vanadio, cobre, se encuentran en el petróleo crudo bajo dos formas distintas, como complejos organometálicos (porfirinas) y como sólidos en suspensión [3].

El vanadio presente en el petróleo es un agente corrosivo y además actúa como "envenenador" de los catalizadores usados en el proceso de craqueo catalítico. Por tales motivos es necesario el conocimiento del contenido de vanadio en el petróleo crudo antes del proceso de refinamiento. Existen diversos métodos para este fin, siendo los principales absorción atómica y fluorescencia de rayos X que requieren un tratamiento térmico y químico previo de la muestra, originando un peligro potencial de contaminación y pérdidas por volatilización, además de prolongar considerablemente el tiempo de análisis [4, 5].

Frente a estas desventajas, el carácter no destructivo del análisis por activación neutrónica que es un método nuclear de análisis químico, juega un rol preponderante. Este método se basa en la determinación de un elemento en particular, contenido en una muestra por la medición de la radiactividad inducida por la irradiación con neutrones [1, 2, 4].

2. PARTE EXPERIMENTAL

La determinación del vanadio se basa en la reacción nuclear $^{51}\text{V} (n, \gamma) ^{52}\text{V}$, que presenta alta sección eficaz (4, 3b), y la medición de la actividad gamma de 1.43 MeV del $\text{V} - 52$ que decae con una vida media corta de 3.76 min.

2.1 EQUIPAMIENTO

Las muestras fueron irradiadas en el Reactor Nuclear Peruano de Potencia Cero del Instituto Peruano de Energía Nuclear, el cual posee un flujo térmico de 1.75×10^7 n/cm² s. El sistema electrónico para la espectrometría gamma consistió en un detector de centelleo NaI (TI) de 3" x 3" Canberra tipo plano acoplado a un preamplificador Canberra, mod. 207P, un amplificador Canberra Mod 201A y un analizador multicanal Canberra Mod. 3100, Serie 30 de 1024 canales calibrado a 2 keV/canal.

2.2 TIEMPOS DE IRRADIACION, TRANSFERENCIA Y CONTAJE DE LAS MUESTRAS

Si la muestra es activada por un tiempo t_i en el dispositivo de irradiación, transferida a la unidad de detección en un tiempo t_e y medida por un período t_c , el número de cuentas acumuladas por el detector viene dado por la "ecuación de activación" [1].

$$N = \frac{k}{\lambda} [1 - \exp(-\lambda t_i)] \exp(-\lambda t_e) [1 - \exp(-\lambda t_c)] \quad (1)$$

$$\text{con } k = N \phi \sigma \frac{m}{M} \theta \epsilon$$

donde:

λ : constante de decaimiento ($\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$, $T_{1/2}$ = vida media del núcleo activo), N : número de Avogrado, ϕ : flujo neutrónico térmico en n/cm² s, σ : sección eficaz de activación del elemento estable en cm², m : masa del elemento en g, M : peso atómico del elemento estable, θ : abundancia isotópica, ϵ : eficiencia del detector.

Dado que una activación por un período igual a aproximadamente cinco vidas medias rinde 97 % de la actividad a saturación, las condiciones óptimas de irradiación y conteaje vienen dadas por [1, 3].

$$t_i = t_c \geq 5 T_{1/2}$$

De acuerdo a la ec. (1), para obtener un alto número de cuentas correspondientes a un bajo límite de detección, el tiempo de transferencia (t_e) deberá hacerse lo más corto posible.

En el presente trabajo las muestras (acuosas: 10g y petróleo: 8.4g) fueron irradiadas durante 20 min, transferidas en 57s y contadas durante 15 min. El área bajo el fotopico de 1.43 MeV del V-52 es utilizado para el análisis.

3. PREPARACION DE PATRONES

3.1 PATRONES ACUOSOS

Se preparó una solución de 1000 ppm disolviendo vanadio metálico(99.99 % de pureza) con HNO_3 concentrado. De esta solución se prepararon patrones para calibración en el rango de 10 a 500 ppm.

3.2 PATRONES DE VANADIO EN PETROLEO

Se preparó una solución de 8-hidroxiquinolato de vanadio V, disolviendo 446.3 mg de V_2O_5 en amoníaco concentrado, diluyéndose a 100 ml. Se tomaron de esta solución alícuotas de 10 ml que se diluyen a 100 ml en un embudo de decantación, agregándosele 10 ml de oxima al 2.5 % y 10 ml de alcohol isoamílico. El embudo es agitado por un minuto para extraer el complejo en la fase orgánica que es colectada. La extracción es repetida con oxima y alcohol isoamílico hasta que la última porción de alcohol no presente coloración requiriéndose un total de 1.2 lts. de alcohol.

La fase orgánica es destilada a 98 C para reducir el volumen de la solución a 300 ml. Un análisis cuantitativo de esta solución dio una concentración de 0.76 ± 0.001 mg de vanadio por ml de solución.

La solución organometálica es miscible con el petróleo permitiendo la preparación de patrones para calibración en el rango de 3.6 a 180 ppm en peso, diluyendo pequeñas alícuotas del complejo preparado en petróleo crudo de gravedad específica 34 API con un contenido de vanadio inferior a nuestro límite verificado experimentalmente.

Se realizaron experiencias que permitieron verificar la homogenización de la muestra y su estabilidad en el tiempo.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 CURVAS DE CALIBRACION

Las Figs. 1 y 2 muestran las curvas de calibración para patrones de vanadio acuosos y en petróleo. Cada punto en las curvas ha sido obtenido del promedio de tres determinaciones (ver tablas 1 y 2). La pendiente de la recta obtenida para patrones acuosos es 81.13 c/ppm con un coeficiente de correlación de 0.99983 y para petróleo 85.996 c/ppm con un coeficiente de correlación de 0.99930.

4.2 PRECISION, EXACTITUD Y LIMITE DE DETECCION

En la tabla 3 se muestra el análisis de 7 alícuotas de una muestra de petróleo de la sel-

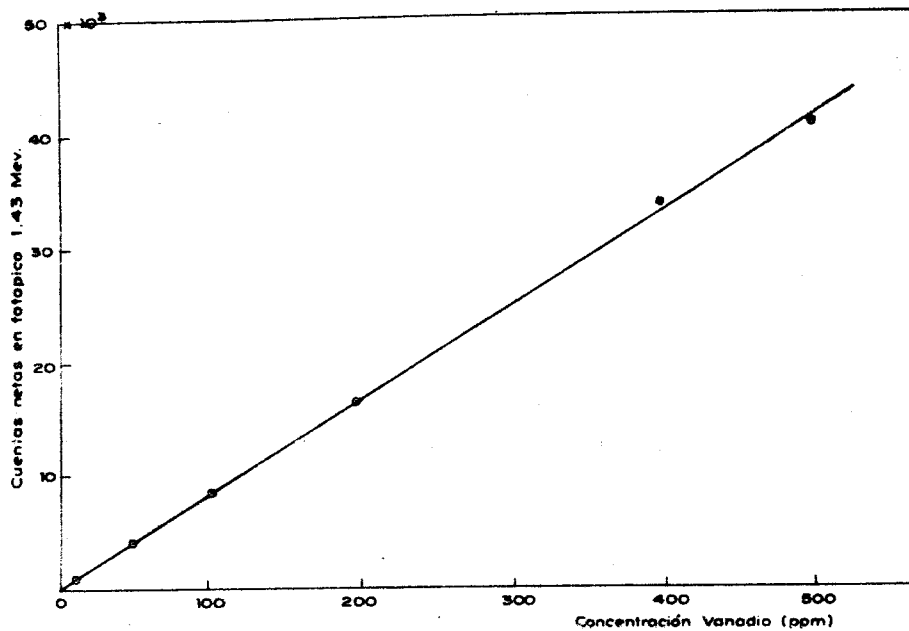


Fig. 1. Curva de calibración para soluciones acuosas

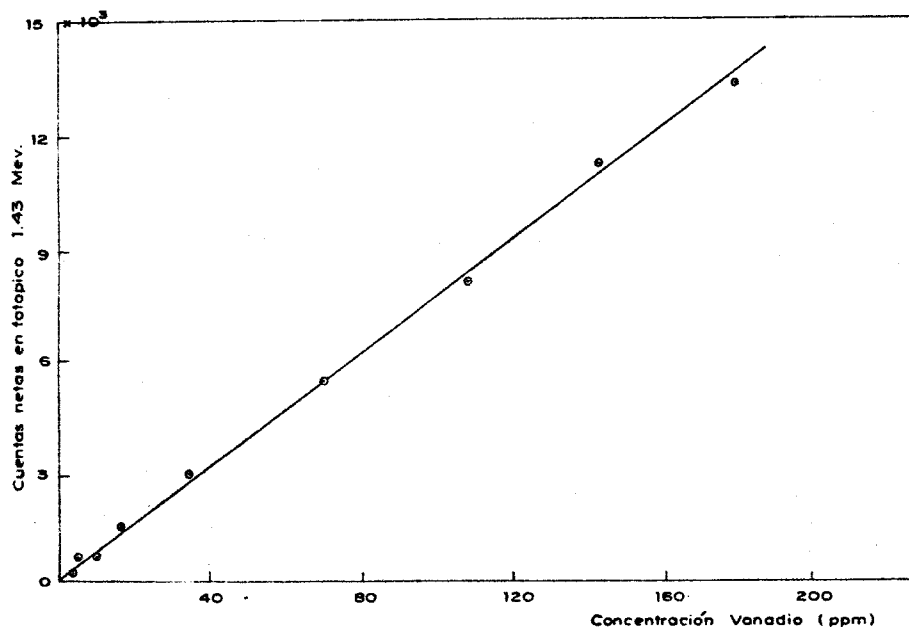


Fig. 2. Curva de calibración para petróleo

va peruana tratada bajo las mismas condiciones que los patrones, obteniéndose una desviación típica estándar de 2.85 o/o.

Se verificó la exactitud del método comparando los resultados sobre la muestra de petróleo de la selva peruana con el laboratorio de análisis por activación del reactor del Centro de Investigaciones Tecnológicas de Finlandia (CITF). Los resultados obtenidos fueron: 28 ± 1 ppm (IPEN), 27 ± 1 (CITF).

El fondo del instrumento de medida utilizado es uno de los principales factores que limitan la sensibilidad, para un blanco bien conocido como lo es el fondo de instrumento se obtuvieron los límites de detección: 4 ppm.

5. CONCLUSION

Se ha desarrollado un método para el análisis por activación no destructivo de vanadio en petróleo utilizando un reactor nuclear de potencia cero como fuente de neutrones. El método presenta buena precisión y exactitud, encontrándose libre de los posibles errores debidos a tratamientos térmico y químico de la muestra pudiéndose adaptar fácilmente el análisis semi-rutinario. El método así propuesto está orientado principalmente a la enseñanza de la técnica y a la intercomparación de resultados con las técnicas convencionales empleadas por otros laboratorios en la industria del petróleo.

TABLA 1

Actividades de los patrones
de vanadio en medio acuoso

Conc. de V(ppm)	Act Prom (c/15 min)
500	40243
400	33160
200	16430
100	8153
50	4047
10	995

TABLA 2

Actividades de los patrones
de vanadio en petróleo crudo

Conc. de V(ppm)	Act Prom (c/15 min)
3.609	325 ± 30
7.218	686 ± 60
10.827	720 ± 9
18.046	1483 ± 142
36.093	2952 ± 177
72.186	5467 ± 456
108.279	8049 ± 97
144.372	11217 ± 181
180.465	13294 ± 99

TABLA 3

Estudio de la reproducibilidad del análisis de una muestra de petróleo crudo de la selva peruana

Alfucota	Conc de V(ppm)
1	28.00
2	30.00
3	28.40
4	28.10
5	28.40
6	27.90
7	27.50

Promedio: 28.30 ± 0.8

Desviación Típica (O/o): 2.8

REFERENCIAS

- [1] H. Mier, G. Zeitler, P. Menge, "Neutron Activation Analysis of Vanadium in Oils with Californium - 252", Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg F.R. Germany.
 - [2] S.M. Al-Jorobi, S. Szegedi, J. Csikai, Radiochem, Radioanal. Letters, 25 (1976) 87.
 - [3] Treibs A, Angew Chemie, 49 (1936) 682.
 - [4] J.L. Brownlee, Jr. "Neutron Activation Analysis by means of Shortlived Isotopes". TID - 6311 (1960).
 - [5] I.P. Standard for Petroleum and its Products, "Methods for Analysis and Testing", Part. I, 35, Ed. 1976.
-

Determinación de vanadio en petróleos por activación neutrónica por Miryam López Kitano, Ricardo Espinosa García se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional.