

00576  
1  
rej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS NUCLEARES  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE QUIMICA

**DETECCION DE ALGUNOS ELEMENTOS EN PETROLEO  
POR RAYOS GAMMA DE CAPTURA**

**T E S I S**  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRIA EN CIENCIAS NUCLEARES  
**P R E S E N T A**  
**FIS. HUGO ALBERTO ADRIANO CEBALLOS**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1991



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DETECCION DE ALGUNOS ELEMENTOS EN PETROLEO  
POR RAYOS GAMMA DE CAPTURA.

I N D I C E

	Página
INTRODUCCION .....	1
CAPITULO I	
FUNDAMENTOS TEORICOS	
I.1      Introducción .....	2
I.2      Fuentes de Neutrones .....	2
I.2.1   Fuentes Radioisotópicas .....	3
I.2.2   Generadores de Neutrones .....	9
I.2.3   Ciclotrones y Aceleradores .....	10
I.2.4   Reactores Nucleares .....	11
I.2.5   Elección de la Fuente .....	13
I.3      Interacción de Neutrones con la Materia .....	17
I.3.1   Dispersión y Moderación de Neutrones .....	17
I.3.2   Neutrones Térmicos .....	20
I.3.3   Decremento en el Logaritmo Promedio de la Energía .	21
I.3.4   Distribución Espacial de la Densidad de Moderación	24
I.4      Espectroscopía de Rayos Gamma de Captura por	
Activación con Neutrones .....	28
I.4.1   Captura Radiativa o Reacción (n, $\gamma$ ) .....	28
I.4.2   Dispersión de Captura Inelástica	
o Reacción (n, n' $\gamma$ ) .....	32

## CAPITULO II

## SISTEMA ESPECTROMETRICO DE RAYOS GAMMA DE CAPTURA

II.1	Introducción .....	33
II.2	Diseño del Sistema Espectrometrico .....	33
II.3	Muestras de Petróleos Utilizadas para Calibración del Análisis Elemental .....	41
II.4	Líneas Analíticas .....	46

## CAPITULO III

## ANALISIS EXPERIMENTAL

III.1	Introducción .....	48
III.2	Calibración del Sistema Espectrometrico .....	48
III.3	Calibración para el Análisis Elemental .....	49
III.3.1	Calibración para el Análisis de Azufre .....	51
III.3.2	Calibración para el Análisis de Metales Pesados ...	56
III.4	Determinación de Muestras Incógnitas .....	59
	CONCLUSIONES .....	62
	BIBLIOGRAFIA .....	64

## INTRODUCCION

En este trabajo se diseña un sistema espectrométrico de rayos gamma de captura para el análisis de elementos contaminantes en petróleo crudo. El análisis de rayos gamma de captura o rayos prompt gamma por medio de la activación con neutrones lentos es comunmente llamado método PGNA (Prompt Gamma Neutron Activation Analysis). El principio de este método es la captura radiativa o reacción  $(n, \gamma)$ , en el cual, los núcleos compuestos resultantes por la captura de neutrones lentos tienen energías de excitación altas y si el neutrón no es reemitido, esta energía es disipada por la emisión inmediata (prompt),  $10^{-14}$  segundos, de rayos gamma. Estos rayos gamma son característicos para cada elemento. En el capítulo I se dan los fundamentos teóricos para este tipo de análisis.

Los elementos contaminantes de interés en el petróleo son azufre, vanadio, hierro, níquel y cobre; la detección de estos elementos es de vital importancia. En el capítulo II se describe el desarrollo del diseño y montaje experimental del sistema espectrométrico de rayos gamma de captura para el análisis de estos elementos en petróleo.

En el capítulo III (Análisis Experimental) se esboza el procedimiento de la calibración del sistema espectrométrico y la calibración para el análisis elemental; contando con esto es posible determinar la concentración de los elementos contaminantes en petróleo en cualquier muestra masiva.

Para demostrar la precisión de nuestro diseño se determinaron las concentraciones elementales de muestras incógnitas y se comparan nuestros resultados con métodos convencionales.

DETECCION DE ALGUNOS ELEMENTOS EN PETROLEO  
POR RAYOS GAMMA DE CAPTURA.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS TEORICOS.

I.1 Introducción.

Ya que los neutrones son muy penetrantes, pueden investigarse materiales masivos produciendo una información que es relativamente insensible a las irregularidades de superficie que resultan inconvenientes con otras técnicas de análisis.

Un interés del uso de neutrones es la mínima preparación de la muestra la cual es necesaria para producir una información óptima.

La información acerca de la muestra es obtenida midiendo las modificaciones en la radiación (de neutrones) primaria o bien las radiaciones secundarias producidas como un resultado de una reacción del neutrón con una componente de la muestra.

Ejemplos de métodos basados sobre mediciones de radiaciones primarias son transmisión, absorción y moderación, mientras que el análisis por activación es la mejor conocida de las técnicas que emplean el conteo de radiaciones secundarias.

I.2 Fuentes de Neutrones.

Los neutrones son producidos únicamente por reacciones nucleares.

Por consiguiente una fuente de neutrones puede existir solamente en un dispositivo en el cual las reacciones nucleares (que liberan neutrones como una partícula producto) puedan ocurrir.

Las reacciones nucleares que producen neutrones pueden ser inducidas de las siguientes maneras:

- i) Radiaciones alfa y gamma de núclidos radiactivos.
- ii) Partículas cargadas y radiación gamma de dispositivos de aceleración.
- iii) Fisión nuclear (y fusión) bajo condiciones controladas o sin control.

Estos dispositivos producen fuentes de neutrones que varían en el espectro de energía y en el flujo. También varían en la forma de construcción, tamaño, colocación, y costo; desde fuentes radioisotópicas de bajo flujo hasta complejos reactores nucleares de alto flujo.

Los neutrones de cualquiera de estas fuentes tienen en común la capacidad para ser termalizados, proceso en el cual tienen grandes probabilidades de captura por muchos elementos para formar núclidos radiactivos.

### 1.2.1 Fuentes radioisotópicas.

La más simple de las fuentes de neutrones es la fuente radioisotópica. Tales fuentes pueden consistir de radionúclidos emisores de alfas o gammas mezcladas con un material blanco con una energía de amarre de neutrones baja. Otro tipo de fuente de neutrones radioisotópica consiste de los elementos muy pesados que se desintegran completamente o en parte por fisión espontánea. Las fuentes de neutrones radioisotópicas tienen la ventaja de ser pequeñas, compactas, de no tener partes móviles, de ser fácilmente calibradas, y de tener una producción de neutrones que es constante o decae a una rapidez conocida. Su desventaja mayor es su producción de neutrones relativamente baja obtenible aún con

cantidades de multicurie de radiactividad. Una desventaja menor es que su radiación no puede ser interrumpida convenientemente, aunque algunos sistemas pueden proveer blindajes adecuados contra radiaciones peligrosas. La disipación de la radiación de calor de fuentes radioisotópicas debe ser considerada.

#### Fuentes (α,n) Radiactivas.

La reacción nuclear más usada para la producción (α,n) de neutrones es la misma reacción que condujo a su descubrimiento:



en la cual el berilio fue irradiado con partículas alfa de elementos radiactivos que decaen en forma natural. Los emisores de partículas alfa usados que decaen en forma natural son  ${}^{210}\text{Po}$  .1620-y  ${}^{226}\text{Ra}$  (en equilibrio con sus hijos) y  ${}^{212}\text{Po}$  .21.2-y  ${}^{227}\text{Ac}$  . Otras fuentes incluyen a los elementos transuránicos plutonio, americio, y curio. Otros elementos ligeros como el berilio pueden ser usados como blancos, pero ya que el berilio genera la producción más grande de neutrones por partícula alfa, comparado con algún otro elemento bajo condiciones similares, es usado casi exclusivamente como el elemento blanco .

Para fuentes de  ${}^{210}\text{Po}-\alpha\text{-Be}$  , con  $E_{\alpha} = 5.3 \text{ Mev}$ , la energía del neutrón podría haberse esperado que variara entre 11 Mev (con partículas alfa entrantes y neutrones salientes en la misma dirección) a 6.7 Mev (con las dos partículas en la dirección opuesta). Sin embargo, la amplitud en la energía del neutrón desde



11 Mev hacia abajo es aún más grande debido a la energía perdida de las partículas alfa en el blanco y la producción de estados excitados de los núcleos producto  $^{12}\text{C}$ . Las fuentes de  $^{226}\text{Ra}$ - $\alpha$ -Be también tienen una amplitud considerable en la energía del neutrón.

Aunque el  $^{226}\text{Ra}$  tiene una vida media grande comparada con el  $^{210}\text{Po}$ , las fuentes de radio no se usan para la producción de neutrones a causa de su intensa radiación gamma emitida por el  $^{226}\text{Ra}$ . Las precauciones contra esta radiación siempre deben ser tomadas en cuenta cuando se usan fuentes de  $^{226}\text{Ra}$ .

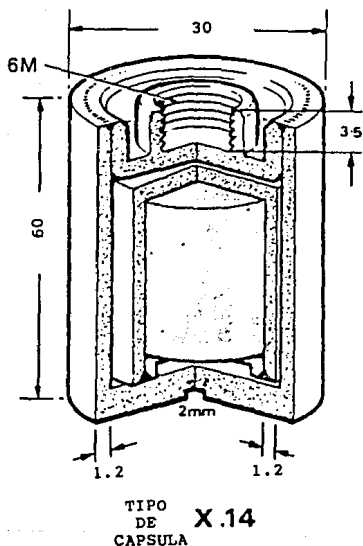
Los radionúclidos con elementos transuránicos,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  o  $^{242}\text{Cm}$ , están disponibles comercialmente como compuestos intermetálicos con berilio (e.g.  $^{239}\text{Pu/Be}$ ) que tiene una densidad de  $3.7 \text{ g/cm}^3$  y una producción de  $1.8 \times 10^6$  neutrones por segundo por Curie (nps/Ci) de plutonio. Algunas intensidades específicas más grandes se pueden obtener con  $^{241}\text{Am/Be}$  que produce aproximadamente  $2.2 \times 10^6$  nps/Ci de  $^{241}\text{Am}$ . Aunque el Am-241 decae por la emisión de partículas alfa de 5.4 Mev, estas partículas son seguidas por rayos gamma de 40 a 60 Kev en la mayoría de las desintegraciones.

Estos materiales son encapsulados en formas cilíndricas.

En la Figura I.1 (*Technical bulletin 75 / Amersham*) se muestra la capsula de la fuente Am-Be (Código Amersham : AMN.24) con sus especificaciones técnicas, ya que es la fuente ( $\alpha, n$ ) radiactiva más conveniente para el tipo de análisis que se desarrolla en este trabajo (Z. Janout, 1980; D. Trubert, 1989).

Una comparación de las producciones de neutrones a partir de

fuentes  $(\alpha, n)$  radioisotópicas están dadas en la Tabla I.1 (Paul Kruger, 1971). Aunque las fuentes de  $^{226}\text{Ra}-\alpha\text{-Be}$  ofrecen una producción de neutrones por Curie más grande, la desventaja de su intensa radiación gamma y el decrecimiento del costo de plutonio hace que las fuentes de  $\text{Pu}-\alpha\text{-Be}$  o  $\text{Am}-\alpha\text{-Be}$  sean más útiles como fuentes de neutrones radioisotópicas .



DIMENSIONES EN mm

Figura I.1. Cápsula de la fuente Am-Be empleada en este trabajo, mostrando sus dimensiones y sus especificaciones técnicas. (Technical bulletin 76/7 . The Radiochemical Centre, Amersham).

Tabla I.1.

Fuentes ( $\alpha, n$ ) Radiactivas. (Paul Kruger, 1971)

Núclido	Vida Media	$E_{\alpha}$ (Mev)	Forma	Producción (nps/Ci)
Po-210	138 d	5.3	Be- mezclado	$\sim 2.5 \times 10^6$
Ra-226	1,620 y	4.5	Be-mezclado	$1.1 \times 10^7$
Pu-239	24,400 y	5.1	PuBe	$1.6 \times 10^6$
Am-241	433 y	5.4	AmD <sub>2</sub> -Be	$2.2 \times 10^6$
Cm-242	163 d	6.1	?	?

Fuentes ( $\gamma, n$ ) Radiactivas.

La reacción ( $\gamma, n$ ) con rayos gamma emitidos por radioisótopos disponibles es posible únicamente con dos núclidos, a saber el berilio y el deuterio.

El umbral ( $\gamma, n$ ) para el berilio es 1.67 Mev y para el deuterio 2.23 Mev.

Todos los otros núclidos tienen umbrales ( $\gamma, n$ ) arriba de 6 Mev. Varios radionúclidos disponibles emiten radiación gamma con energía superior a 1.67 Mev. La energía del neutrón emitido ( $E_n$ ) a partir de un rayo gamma monoenergético ( $E_{\gamma}$ ) interactuando con un núcleo de berilio o deuterio con una energía de amarre del neutrón ( $Q$ ) está dada por el ángulo ( $\theta$ ) entre el fotón incidente y el neutrón emitido por (Paul Kruger, 1971):

$$E_n = \frac{A-1}{A} E_{\gamma} - Q \frac{E_{\gamma}^2}{1862 (A-1)} + \delta \cos \theta \quad \dots (1.2)$$

con el término de corrección

$$\delta = E_{\gamma} \frac{2(A-1)(E_{\gamma} - D)}{931 \cdot A^3} \quad \dots (1.3)$$

La amplitud en la energía del neutrón está dada por (Paul Kruger, 1971):

$$\Delta E_n = 2.6 \quad \dots (1.4)$$

que se incrementa considerablemente cuando la cantidad de berilio y deuterio es aumentada para obtener intensidades aprovechables. La amplitud en la energía del neutrón en fuentes grandes es por causa de la dispersión Compton de los fotones antes de la reacción fotoneutrón y la dispersión de los neutrones antes de emerger desde la fuente. La producción de neutrones por curie es mucho más pequeña para fuentes de fotoneutrones que para fuentes alfa-neutrón. Con la desventaja de vidas medias más cortas y el peligro ante la radiación gamma penetrante, las fuentes de fotoneutrones no se usan para propósitos de activación, aún cuando los flujos de neutrones sean aceptables.

#### Fuentes de Fisión Espontánea.

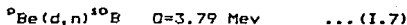
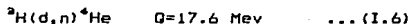
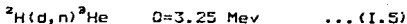
Aquellos elementos transuránicos que se desintegran por fisión espontánea, liberan varios neutrones en el proceso, representan una fuente potencial de radioisótopos para la generación de neutrones. Un ejemplo práctico es  $^{252}_{90}\text{Cf}$  (2.65 años) en la cual aproximadamente el 3.1 % de su decaimiento son fisiones espontáneas, liberando 3.76 neutrones por fisión. Por consiguiente

cada desintegración del  $^{252}\text{Cf}$  produce  $0.031 \times 3.76 = 0.12$  neutrones en promedio. Así, 1 g de  $^{252}\text{Cf}$  da origen a una producción de neutrones de  $2.34 \times 10^{12}$  n/s.

En la práctica, se usa frecuentemente la fuente de californio-252 (H.R. Wilde, 1982; R. Zaghloul, 1987; Chien Chung, 1988; M. Vobecky, 1989; Z. Janout, 1989; S.D. Trentacosta, 1988; T. Gozany, 1980). La intensidad de estas fuentes también se incrementa cuando se exponen a la irradiación de neutrones, por causa de reacciones adicionales neutrón-fisión inducida.

### I.2.2 Generadores de Neutrones.

El generador de neutrones en su forma comercial es un acelerador de partículas cargadas diseñado para producir eficientemente un haz de neutrones por medio de alguna reacción nuclear apropiada. Las reacciones más usadas que tienen producciones altas de neutrones rápidos son (Paul Kruger; 1971) :



El generador de neutrones consiste en una fuente que entrega iones de deuterio (deuterones) a un tubo de aceleración en el que los deuterones son acelerados a través de un potencial de aproximadamente 150 Kv. Los iones acelerados chocan con un blanco apropiado desde el cual los neutrones se emiten isotrópicamente. Los neutrones rápidos pueden ser moderados por algún material adecuado (e.g. agua o parafina) para producir neutrones térmicos. El generador de neutrones D-T está diseñado para operar a voltajes

del orden de 150 Kv y corrientes de 10 mA. Estos generadores pueden producir hasta  $10^{12}$  neutrones/seg de 14 Mev distribuidos uniformemente sobre  $4\pi$  sr .

### 1.2.3 Ciclotrones y Aceleradores.

Los ciclotrones y aceleradores como fuentes de irradiación de partículas cargadas son dispositivos útiles para la producción de haces de neutrones secundarios. El generador de neutrones, diseñado específicamente para este propósito y descrito en la sección anterior, acelera deuterones para interaccionar con deuterio y tritio para producir neutrones por las reacciones  ${}^2\text{H}(d,n){}^3\text{He}$  y  ${}^3\text{H}(d,n){}^4\text{He}$ , respectivamente. Los ciclotrones y aceleradores pueden acelerar deuterones, también como protones, partículas alfa, y electrones, para producir neutrones de alta energía en una variedad de reacciones nucleares y con una producción alta.

Los dispositivos de aceleración de partículas alfa son usados para producir neutrones por las reacciones  $(\alpha,n)$  y  $(\alpha,2n)$ . Las partículas alfa con energías de 20 Mev pueden producir la reacción  $(\alpha,n)$  en núclidos muy estables, pero aún a 30 Mev la producción de neutrones es únicamente de  $2 \times 10^9$  n /seg  $\mu\text{A}$  sr para berilio y decrece rápidamente con el incremento de Z del elemento blanco. Así los aceleradores de partículas alfa no son usados para propósitos de radioactivación con neutrones.

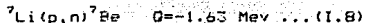
La reacción deuterón, tan usada en el generador de neutrones, es una fuente prolífica de neutrones. Así la disponibilidad de dispositivos de aceleración de deuterones, tales como los ciclotrones y aceleradores, ofrecen la oportunidad para la

irradiación con neutrones.

Otras reacciones (d,n) útiles son  ${}^7\text{Li}(d,n){}^8\text{Be}$  y  ${}^9\text{Be}(d,n){}^{10}\text{B}$ .

Los aceleradores de protones son también usados como fuentes de neutrones. Ellos incluyen ciclotrones, generadores Van de Graaff, y aceleradores lineales de protones.

Los neutrones son producidos en estas máquinas por la irradiación de litio por la reacción :



con protones de 2.3 Mev de energía. Esta reacción produce neutrones de energías intermedias con una producción máxima. Un blanco grueso produce más de  $10^9$  n/seg  $\mu\text{A}$  obtenidos con un acelerador Van de Graaff de 3 Mev.

Los aceleradores de electrones pueden ser usados convenientemente como una fuente de neutrones. El haz de electrones es utilizado para interactuar con un elemento de número atómico alto, tales como tantalio o tungsteno, para convertir parte del haz de electrones en bremsstrahlung (fotones con un espectro de energía continua) que entonces interactúa con blancos tales como berilio para producir neutrones por las reacciones  $(e,e'n)$  y  $(\gamma,n)$ . Los neutrones pueden ser moderados a energías térmicas con ensambles de agua o parafina alrededor del blanco del acelerador.

#### I.2.4 Reactores Nucleares.

Los neutrones producidos por fisión rápidamente llegan a ser termalizados por la disipación de su energía en colisiones con los núcleos del moderador. Para propósitos de activación la distribución de energía de los neutrones en la posición de

irradiación es importante. Esta distribución varía considerablemente en relación al tipo del reactor y la posición relativa al núcleo del reactor.

Cerca del núcleo la razón de neutrones rápidos a térmicos será grande, decreciendo con la distancia lejos del núcleo y llegando a ser extremadamente pequeña en la "columna térmica" del reactor. Los neutrones en el reactor son clasificados por la manera en que ellos son obtenidos : esto es , neutrones rápidos, resonantes y térmicos.

Los neutrones rápidos son neutrones de fisión que todavía no son moderados por colisiones, la resonancia de neutrones constituye el espectro  $1/E$  producido por moderación (en el intervalo de 1 Mev a 1 ev), y los neutrones térmicos son aquellos que han alcanzado el equilibrio térmico con su moderador y tienen una distribución Maxwelliana de velocidades.

El reactor térmico, diseñado para maximizar los neutrones térmicos de fisión, es el tipo de reactor para servicios de radioactivación, aunque cualquier reactor es apropiado para irradiaciones con neutrones. Muchos reactores de investigación son diseñados para hacer las irradiaciones con neutrones fácilmente aprovechables, teniendo varias posiciones de irradiación cerca del núcleo, en puertas de haces, en la "columna térmica", etc., métodos para recibir muestras dentro y fuera del reactor, controles de temperatura, y otras características.

Un reactor de investigación usado para análisis por radioactivación es el Triga . En este reactor los neutrones rápidos producidos por fisiones son moderados rápidamente a



energías térmicas para reaprovisionar la fuente de neutrones térmicos para otras fisiones. El núcleo consiste de un arreglo de elementos combustible-moderador rodeados por un refrigerante reflector de grafito y blindado por agua. Las irradiaciones pueden ser hechas en la posición de la rejilla del núcleo a través de un sistema de traslado neumático o en los espacios provistos en el reflector.

El empleo de un reactor para el análisis elemental por medio de rayos gamma de captura ha sido ampliamente utilizada (S.A. Kerr, 1987; N.I. Ward, 1987; T. Otsuka, 1967).

### 1.2.5 Elección de la fuente

Los flujos de neutrones obtenidos con fuentes radioisotópicas son mucho mas bajos que aquellos obtenidos con reactores nucleares y generadores de neutrones, sin embargo, hay muchas aplicaciones donde las producciones de neutrones entre  $10^4$  y  $10^9$  por segundo son suficientes para realizar mediciones con una adecuada rapidez y sensibilidad. Las fuentes radioisotópicas de neutrones son preferibles por ser compactas, portátiles, relativamente baratas y además pueden ser usadas por muchos años.

Las fuentes radioisotópicas de neutrones frecuentemente utilizadas son americio-241/berilio y californio-252. De estas dos es preferible utilizar la fuente de Cf-252 ya que por ejemplo 1 mg (536 mCi) de californio-252 tiene una emisión de  $2.3 \times 10^9$  n/s mientras que una fuente de Am-Be con una actividad de 5 Ci emite  $1.1 \times 10^7$  n/s (Technical bulletin 76/7. Amersham).

Sin embargo, se utilizó la fuente de Americio-241/ Berilio de 5 Ci (código Amersham: AMN.24) ya que en el momento de realizar este

trabajo no se contaba con la fuente de Californio-252 (Vid. Figura I.1).

A continuación se dan las emisiones de radiación y datos nucleares de las fuentes Am-241/Be y Cf-252 .

Los espectros de neutrones y de radiación gamma se muestran en la Figura I.2 (Technical bulletin 76/7. Amersham . ICRU REPORT 13, 1969).

En la Tabla I.2 se dan otros parámetros de las emisiones de radiación y en la Tabla I.3 se dan los datos nucleares.

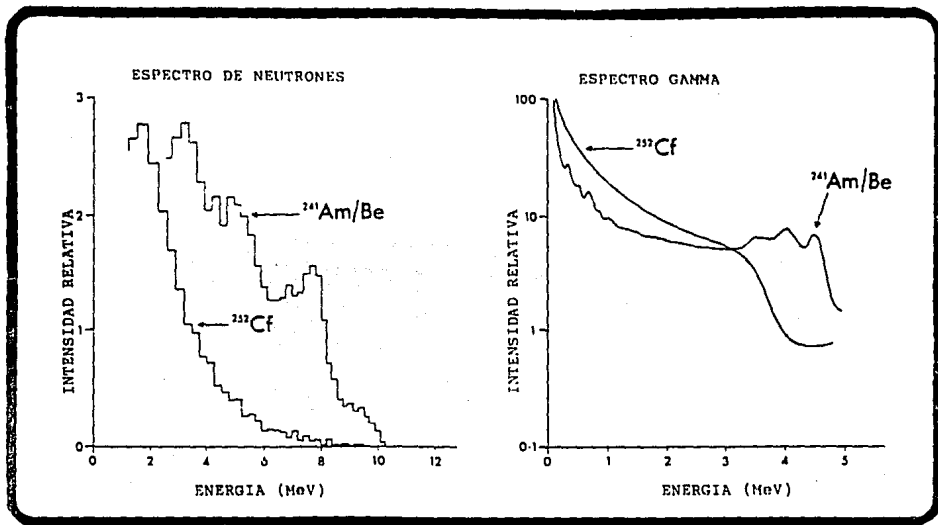


Figura 1.2 Espectro de neutrones y espectro gamma de las fuentes Am-241/Be y Cf-252. (Technical bulletin 76/7, Amersham).

TABLA 1.2

Emissiones de Radiación.

(Technical bulletin 76/7. The Radiochemical Centre, Amersham).

	Americio-241/Berilio	California-252
Emission de neutrones ps. segundo.	$2.2 \times 10^6 / \text{Ci}$	$2.2 \times 10^6 / \mu\text{Ci}$
Fracción de neutrones abajo de 1.5 Mev	0.23	0.46
Energía media de: (a) componente de baja energía	400 KeV	---
(b) componente de alta energía	4-5 Mev	2.3 Mev
Emission de rayos $\gamma$ por neutrón.	0.7 a 4.43 Mev de 10, ni. de $10^3$ del dec. del Am-241, predominantemente a 60 KeV.	5.7 a través del espectro 0.5-5 Mev.
Razón de dosis de n's a 1 m para una emission de $10^6$ n's/seg	1 mrem/h	1 mrem/h
Razón de exposición $\gamma$ a 1 m para una emission de $10^6$ n's/seg.	1 mR/h	0.1 mR/h
Flujo térmico pico para una fuente con $10^6$ n's/seg en un moderador infinito de $\text{H}_2\text{O}$ .	$5 \times 10^3$ n/cm <sup>2</sup> seg	$1 \times 10^4$ n/cm <sup>2</sup> seg

TABLA 1.3

Datos Nucleares de las fuentes Am-241/Be y Cf-252.

(Technical bulletin 76/7. The Radiochemical Centre, Amersham).

	Am-241/Be	Cf-252
Vida Media	433 años	2.65 años
Modo de decaimiento	$\alpha$ (100 %)	$\alpha$ (96.9%) Fisión espontánea (3.1%)

Ahora bien, utilizando la distribución de energía de neutrones del Cf-252 (Vid. Fig. 1.2) se calculó una energía promedio (promedio ponderado) de 1.40 Mev para ese espectro. Análogamente, utilizando la distribución total de energía de neutrones del Am-241/Be (Vid. Fig. 1.3) se calculó una energía promedio de 3.75 Mev. Estos datos obtenidos son importantes para los análisis de termalización de neutrones (Vid. sección 1.3.7).

### 1.3 INTERACCIÓN DE NEUTRONES CON LA MATERIA.

#### 1.3.1 Dispersión y Moderación de Neutrones.

La dispersión puede ser elástica o inelástica. A continuación se describen los dos tipos de dispersión.

##### Dispersión Elástica.

El término dispersión elástica es usado para referirse a cualquiera de los dos procesos siguientes: el primero, supone que el neutrón incidente es capturado y un núcleo compuesto es formado. Entonces este neutrón es reemitido con aproximadamente su energía original. El otro tipo de dispersión elástica asume que el cambio es únicamente en la dirección de movimiento del neutrón, ningún núcleo compuesto es formado. Esta dispersión es algunas veces llamada *dispersión de difracción*, ya que la longitud de onda de los neutrones incidentes es uno de los parámetros en este proceso de dispersión.

### Dispersión Inelástica.

La llamada *dispersión de captura*, un término usado para describir la reemisión de un neutrón que fue capturado por un núcleo, puede ser elástico o inelástico. Si la energía cinética del neutrón incidente es insuficiente para excitar el nivel más bajo del núcleo, el neutrón es emitido con aproximadamente la misma energía cinética que tenía cuando entró al núcleo. Por lo tanto, este proceso es llamado *dispersión de captura elástica*.

En el otro caso, si la energía cinética del neutrón es suficiente para excitar al núcleo, el núcleo puede permanecer en un estado excitado después que el neutrón salga de él. Entonces la energía cinética del neutrón emergente es menor que cuando entró al núcleo. Este proceso de dispersión en que los neutrones incidentes ceden una parte de su energía inicial al núcleo es llamada *dispersión de captura inelástica*, o simplemente *dispersión inelástica*.

La dispersión inelástica ofrece un medio para investigar la estructura nuclear en más detalle (A. T. G. Ferguson; 1966).

### Moderación de Neutrones: Colisión Elástica.

En ambas colisiones, elástica e inelástica, el efecto neto es que el neutrón pierda energía y se modere.

La dispersión elástica representa una parte importante en la moderación de neutrones rápidos, es por eso que la desarrollaremos en más detalle.

Puede demostrarse que si un neutrón de energía cinética,  $E_0$ , es dispersado un ángulo  $\phi$ , por una colisión elástica con un núcleo estacionario de masa  $M$ , la energía cinética,  $E$ , del neutrón

dispersado esta dado por ( *Atom P. Arya, 1970* ):

$$\frac{E}{E_0} = \frac{v^2}{v_0^2} = \frac{M^2 + m^2 + 2 M m \cos \phi}{(M + m)^2} \quad \dots ( I.8 )$$

donde  $m$  es la masa del neutrón, y  $\phi$  es el ángulo de dispersión en el sistema de coordenadas centro de masa (CMCS). Ya que, en unidad de masa atómica,  $m$  es próximo a la unidad, y  $A$  es casi un entero, podemos escribir la ecuación (I.8) como

$$\frac{E}{E_0} = \frac{A^2 + 1 + 2 A \cos \phi}{(A + 1)^2} \quad \dots ( I.9 )$$

El ángulo  $\phi$  en CMCS está relacionado al ángulo  $\theta$  en el sistema del laboratorio por la ecuación ( *Atom P. Arya; 1970* ):

$$\cos \theta = \frac{A \cos \phi + 1}{(A^2 + 1 + 2 A \cos \phi)^{1/2}} \quad \dots ( I.10 )$$

De la ecuación (I.9), observamos que la pérdida de energía será máxima, o  $E$  será mínima para  $\phi = 180^\circ$ , i.e.,

$$E_{\min} = E_0 \frac{A^2 + 1 - 2 A}{(A + 1)^2}$$

$$E_{\min} = E_0 \left[ \frac{A - 1}{A + 1} \right]^2 \quad \dots ( I. 11 )$$

Entonces, la pérdida de energía del neutrón en una colisión elástica es una función de  $A$ . Para núcleos muy pesados,  $E_{m,n} = E_0$ , i.e., no hay pérdida en la energía del neutrón. En el caso contrario, para  $A = 1$  (núcleo de hidrógeno),  $E_{m,n} = 0$ , i.e., en una sola colisión, el neutrón pierde toda su energía. Así para la moderación de neutrones rápidos, los núcleos ligeros tales como el hidrógeno (en la forma de agua), deuterio (en la forma de agua pesada), carbono y parafina, todos ellos tienen una absorción muy baja pero secciones eficaces de dispersión altas, son comúnmente usados. Por ejemplo, en el caso de hidrógeno,  $\sigma_{disp} / \sigma_{cap} = 200$ , y es todavía más grande para  $D_2O$ . El proceso de moderación continúa hasta que los neutrones estén en equilibrio térmico con el medio ( $E_{th} = 0.025$  ev).

### 1.3.2 Neutrones Térmicos.

Cuando los neutrones rápidos han sido moderados hasta que la energía promedio de los neutrones es igual a la energía térmica promedio de los átomos del medio, los neutrones son llamados neutrones térmicos. Las energías y velocidades correspondientes de los neutrones entonces dependen en la temperatura del medio.

La cinética de los neutrones en equilibrio térmico con el medio en el cual ellos existen es descrito por la teoría cinética de los gases. El número de neutrones por unidad de volumen en el intervalo de velocidad está dado por (L. F. Curtiss, 1969):

$$\frac{dn}{dv} = \frac{4n}{v_0^3 \sqrt{\pi}} v^2 \exp(-v^2/v_0^2) \dots (1.12)$$



donde  $v_0 = \sqrt{2KT/n}$  es la velocidad más probable para una temperatura absoluta  $T$  y  $n$  es el número total de neutrones por unidad de volumen. Por consiguiente, esta velocidad  $v_0$  corresponde a la densidad máxima de neutrones en la curva de distribución, esta curva muestra las densidades relativas de neutrones térmicos a varias velocidades. En la definición de  $v_0$ , la constante  $K$  es la constante de Boltzmann de la teoría cinética ( $K=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{K}$ ). El valor de  $KT$  es aproximadamente  $0.025 \text{ ev}$  (o una velocidad de  $v_0 = 2205 \text{ m/s}$ ).

Para muchos propósitos es usual considerar la distribución de la densidad de flujo de neutrones térmicos. El flujo de neutrones es obtenido multiplicando el número de neutrones a una velocidad dada por esta velocidad, y es expresada como  $nv$ , la distribución de flujo es obtenida multiplicando la ecuación (I.12) por  $v$ .

En nuestro diseño experimental la fuente de Am-Be se colocó dentro de los contenedores de petróleo a una profundidad media para que los neutrones rápidos provenientes de la fuente de Am-Be sean moderados por la misma muestra de petróleo a una distribución térmica de velocidades.

### I.3.3 Decremento en el Logaritmo Promedio de la Energía.

La pérdida fraccional máxima de energía por un neutrón en una serie de colisiones sugiere el uso de una escala logarítmica de energía. La conveniencia en los cálculos del uso del logaritmo de la energía puede ser apreciada suponiendo que un neutrón tiene una energía  $E_n$  antes de la primera colisión. En cada colisión el neutrón pierde una fracción constante, que representaremos por  $1/\alpha$ , de la energía que tuvo antes de la colisión. Las energías

sucesivas pueden estar representadas por

$E_1 = E_n$ ,  $E_2 = (1/\alpha)E_n$ ,  $E_3 = (1/\alpha^2)E_n$ ,  $E_4 = (1/\alpha^3)E_n$ , ... si escribimos  $\text{Ln } E_1 = a$ ,  $\text{Ln } E_2 = b$ ,  $\text{Ln } E_3 = c$ ,  $\text{Ln } E_4 = d$ , ... notamos que  $a - b = b - c = c - d = \text{Ln } \alpha = a - b = \text{constante}$ .

Por lo tanto, la escala del decremento en el logaritmo de la energía es lineal.

Ahora bien, la probabilidad  $P \, dE$  que un neutrón pierda energía en una colisión de una energía inicial  $E_1$  a una energía final en el intervalo de  $E_2$  a  $E_2 + dE$  está dada por (L. F. Curtiss, 1969):

$$P \, dE = \frac{dE}{E_1 - r E_2} \quad \dots (I.13)$$

$$\text{donde } r = \left( \frac{M - m}{M + m} \right)^2 \quad \begin{array}{l} M - \text{masa del núcleo} \\ m - \text{masa del neutrón} \end{array}$$

$E_1 - r E_2$  es el intervalo de energía total en que los neutrones pueden ser dispersados.

El decremento en el logaritmo promedio de la energía, representado por  $\zeta$ , es definido como la pérdida promedio en el logaritmo de la energía en una sola colisión, i.e.,

$$\zeta = \overline{\text{Ln } E_1 - \text{Ln } E_2} = \overline{\text{Ln } (E_1 / E_2)} \quad \dots (I.14)$$

Para determinar el promedio escribimos

$$\zeta = \int_{r E_2}^{E_1} \text{Ln } \frac{E_1}{E_2} P \, dE = \int_{r E_2}^{E_1} \text{Ln } \frac{E_1}{E_2} \frac{dE}{E_1 - r E_2}$$

Para resolver la integral, sea  $E_2 / E_1 = x$ , entonces

$$\xi = \frac{1}{1-r} \int_1^r \ln x \, dx, \text{ entonces}$$

$$\xi = 1 + \frac{r}{1-r} \ln r \quad \dots (I.15)$$

donde  $r = \left[ \frac{M-m}{M+m} \right]^2$ . Cuando  $M/m$  es más grande que 10, la ecuación (I.15) es aproximada dentro del 1 por ciento por (L. F. Curtiss, 1969):

$$\xi = \frac{2}{M/m + 2/3} \quad \dots (I.16)$$

Ahora bien, cuando  $M/m = 1$ , i.e.,  $r = 0$  encontramos que la ecuación (I.15) da el valor de  $\xi = 1$ , representando colisiones en hidrógeno. Por lo tanto, después de una colisión un neutrón tiene  $1/e$  veces su energía antes de la colisión. Para el caso donde  $M/m$  es muy grande,  $\xi$  se aproxima a cero y el neutrón prácticamente no pierde energía. Por consiguiente, los núcleos pesados al final de la tabla periódica son malos moderadores.

La información de  $\xi$  para un moderador permite el cálculo inmediato del número promedio de colisiones que un neutrón debe experimentar para moderarse de una energía a otra.

Este número es la pérdida total en el logaritmo de la energía dividida por  $\xi$ . Por ejemplo, para encontrar el número promedio de colisiones requeridas para que un neutrón se modere de 3.75 Mev (energía promedio de la fuente Am-Be) a 0.025 ev, es decir, se

modere a energías térmicas, el cálculo es

$$\frac{\ln(3.75 \times 10^{-6}) - \ln(0.025)}{\xi} = \frac{18.8}{\xi}$$

En la Tabla I.4 los valores de los números de masa, de  $\xi$ , y de  $18.8/\xi$ , están dadas para algunos elementos en petróleo.

TABLA I.4  
DECREMENTOS EN EL LOGARITMO PROMEDIO  
PARA ALGUNOS ELEMENTOS EN PETRÓLEO.

ELEMENTO	NUM. DE MASA	$\xi$	$18.8/\xi$
Hidrógeno	1	1	18.8
Boro	11	0.171	109.9
Carbono	12	0.158	119.0
Nitrógeno	14	0.136	138.2
Oxígeno	16	0.120	156.7
Azufre	32	0.060	313.3
Vanadio	51	0.039	482.1
Hierro	56	0.035	537.1

#### 1.3.4 Distribución Espacial de la Densidad de Moderación.

La distribución espacial de la densidad de moderación de neutrones es de principal interés en la Teoría del Reactor. Sin embargo, algunos conceptos elementales de la teoría del reactor se darán aquí ya que de esta manera el significado de la "edad de Fermi" del neutrón puede ser ilustrado. Aunque la edad, representada por  $\tau$ , ocurre en la teoría del reactor, también tiene otros usos. Cualitativamente, las condiciones en un reactor pueden ser descritas por la variable  $O(E_1)$  que representa la producción inicial de neutrones rápidos de energía  $E_1$  por fisión, por centímetro cúbico por segundo. El flujo de neutrones resultantes  $n_v$  a energías térmicas será proporcional a  $O(E_1)$ . A causa de la absorción no productiva y al escape de neutrones por dispersión,

habrá una pérdida de neutrones. Por consiguiente nos concentraremos en la pérdida por dispersión.

El flujo térmico en un reactor está en un máximo en el centro del reactor y hay una corriente continua de neutrones hacia las fronteras del moderador.

En un estado fijo el número de neutrones que escapan de un centímetro cúbico por segundo en el intervalo de energía  $E$  a  $E + dE$  es ( L. F. Curciss, 1969 )::

$$- \left( \lambda_{tr} / 3 \right) \nabla^2 n ( E ) v dE$$

donde  $\lambda_{tr}$  es la trayectoria libre media de transporte.

Esta pérdida debe ser balanceada por  $D(E)dE$  que se puede escribir como

$$D ( E ) dE = q ( E + dE ) - q ( E ) = \frac{\partial q}{\partial E} dE \quad \dots ( 1.17 )$$

donde  $q ( E )$  es la densidad de moderación.

Igualmente se tiene

$$- \frac{\lambda_{tr}}{3} \nabla^2 n ( E ) v dE = \frac{\partial q}{\partial E} dE \quad \dots ( 1.18 )$$

donde  $\nabla^2$  es el operador Laplaciano.

Introduciendo el flujo de moderación,

$$n ( E ) = \frac{q}{\Sigma_s E} ,$$

la ecuación (1.18) se transforma en

$$\frac{\lambda_{tr}}{3} - \frac{1}{\xi \Sigma_s E} \nabla^2 q + \frac{\theta q}{\theta \cdot E} = 0 \quad \dots (1.19)$$

donde  $\Sigma_s$  es la sección eficaz macroscópica de dispersión.

La ecuación (1.19) puede ser simplificada introduciendo la cantidad  $\tau$  definida por la ecuación

$$d\tau = \frac{\lambda_{tr}}{3 \xi \Sigma_s} dE \quad \dots (1.20)$$

tal que la ecuación (1.19) se transforma en

$$\nabla^2 q + \frac{\theta q}{\theta \tau} = 0 \quad \dots (1.21)$$

Aquí  $q$  es una función de las coordenadas y de la energía asociada con  $\tau$ .

La integración de la ecuación (1.20), que define  $\tau$ , es llevada a cabo en una forma que haga a  $\tau = 0$  para energías térmicas. Por lo tanto

$$\begin{aligned} \tau(E) &= \int_{E_t}^E \frac{\lambda_{tr}}{3 \xi \Sigma_s} \frac{dE}{E} \\ &= \int_{E_{th}}^E \frac{1}{3 \Sigma_s \xi \Sigma_{tr}} \frac{dE}{E} \quad \dots (1.22) \end{aligned}$$

La integración define  $\tau(E)$ , que tiene las dimensiones de una longitud cuadrada.

Definiendo valores apropiados de  $\lambda_{tr}$  y  $\Sigma$  se encuentra por integración de la ecuación (1.22) que

$$\tau(E) = \frac{\lambda_{tr}}{3} \left\{ \frac{\ln(E/E_{th})}{\xi \sum_s} \right\} \dots (1.23)$$

ya que la cantidad dentro del paréntesis de la ecuación (1.23) es la distancia zig-zag total promedio,  $x$ , realizada por los neutrones en la moderación de  $E$  a  $E_{th}$  se puede escribir

$$\tau(E) = \frac{\lambda_{tr}}{3} x \dots (1.24)$$

Ahora bien, la solución de la ecuación (1.21) aplicada a una fuente puntual, en  $x = y = z = 0$ , que emite  $Q_0$  neutrones por segundo, todos con la misma energía  $E_0$  con  $\tau = \tau_0$ , está dada por:

$$q(x, y, z, \tau) = \frac{Q_0}{(4\pi(\tau_0 - \tau))^{3/2}} \exp\left[-\frac{r^2}{4(\tau_0 - \tau)}\right] \dots (1.25)$$

donde  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ .

Haciendo mediciones de  $\tau$  es usual determinar la cantidad  $\overline{r^2}$ .

La relación entre  $\tau$  y  $\overline{r^2}$  puede ser obtenida tomando  $\overline{r^2}$  que representa la distancia cuadrática media desde una fuente puntual, hasta que los neutrones llegan a ser térmicos, donde  $\tau = 0$ . Entonces

$$\overline{r^2} = \frac{\int r^2 q_{th}(r) dV}{\int q_{th}(r) dV} = 6\tau_0 \dots (1.26)$$

Cuando un volumen suficientemente grande de moderador alrededor de una fuente es usado para reducir el escape de neutrones a proporciones despreciables, la distribución de neutrones es esféricamente simétrica cerca de la fuente.

En el caso de carbono la termalización de neutrones de  $E_1 = 12.1$  Mev a  $E_2 = 0.025$  ev da  $r = 40$  cm.

De acuerdo a estos principios, en nuestro diseño experimental la fuente de Am-Be dentro del contenedor de petróleo se colocó a una distancia de 30 cm del detector que se encontraba junto a la pared del contenedor. A causa del tamaño de los contenedores de petróleo no nos fue posible colocar la fuente a una distancia mayor.

#### I.4 Espectroscopía de Rayos Gamma de Captura por Activación con Neutrones.

El análisis de rayos gamma de captura o rayos prompt gamma por medio de la activación con neutrones lentos ( 0 a 1000 ev ) es comúnmente llamado PGMAA (Prompt Gamma Neutron Activation Analysis).

Los rayos gamma de captura compiten con los rayos gamma emitidos por la dispersión inelástica de los neutrones con los núcleos. La diferencia entre estos dos procesos se menciona a continuación.

##### I.4.1 Captura Radiativa o Reacción ( $n, \gamma$ ).

La captura de neutrones lentos por núcleos llegó a ser familiar en el inicio de los reactores nucleares de investigación ya que por medio de esta reacción de activación grandes cantidades de isótopos radiactivos comenzaron a ser producidos.

Los núcleos compuestos resultantes de la captura de un neutrón



tienen una energía de excitación alta del orden de 8 Mev. Si el neutrón no es reemitido, esta energía debe ser disipada en alguna otra forma de desexcitación, comúnmente esta desexcitación es acompañada por la emisión de rayos gamma y la reacción en consecuencia es conocida como captura radiativa. Este proceso está siempre en competencia con la dispersión de captura inelástica, la frecuencia relativa de los diferentes procesos llega a ser definida por los correspondientes anchos de nivel parcial en los núcleos compuestos, a menudo llamados anchos de radiación. El ancho parcial para captura radiativa  $\Gamma_\gamma$ , está dado teóricamente por:

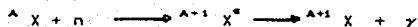
$$\Gamma_\gamma = \frac{h}{\tau}$$

donde  $\tau$  es el tiempo de vida media del estado excitado, y  $h$  es la constante de Planck sobre  $2\pi$ . Para neutrones lentos,  $\Gamma_\gamma$  es del orden de 0.1 ev lo cual implica que  $\tau$  es del orden de  $10^{-14}$  segundos para la emisión inmediata (prompt) de rayos gamma. La producción de núclidos radiactivos por captura radiativa es una consecuencia del hecho de que esta emisión inmediata de rayos gamma usualmente no elimina toda la energía de excitación dejando a los núcleos inestables. El exceso de energía es entonces disipada por el proceso conocido como radiactividad. El espectro de los rayos gamma ( $n, \gamma$ ) no está limitado a una sola energía sino que contiene un número de líneas.

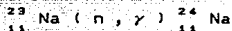
Las energías de estas líneas pueden ser identificadas con los niveles nucleares determinados por otros métodos de medición (J. Verrier, 1966). Esta confirmación independiente da confianza

adicional en el estudio del espectro  $(n, \gamma)$  como un medio de investigar los niveles de energía nucleares.

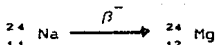
La reacción de captura radiativa del neutrón puede ser descrita como:



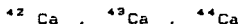
Esta reacción es ilustrada por la captura del neutrón en el sodio:



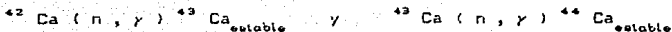
Hay que constar que la captura del neutrón resulta en un isótopo del mismo elemento, habiéndose incrementado el número de masa de  $A$  a  $A + 1$ . La razón neutrón a protón entonces se incrementa de  $N/Z$  a  $(n + 1)/Z$  y para núclidos más estables este incremento es suficiente para resultar en un isótopo que es inestable con respecto al decaimiento  $\beta^-$ , i.e.,  $n \longrightarrow p^+ + e^- + \gamma$ . En el ejemplo de arriba



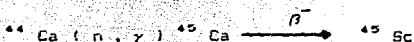
Sin embargo, muchos elementos tienen dos o más isótopos  $A$  sucesivos que son estables, por ejemplo



tal que la captura del neutrón por los isótopos más ligeros resulta en la producción de isótopos estables, esto es



El más pesado de la serie produce un isótopo radiactivo:



Casi todo elemento en la tabla periódica tiene un isótopo estable que en la captura del neutrón produce un radioisótopo emisor beta con una vida media medible.

Para un elemento dado, el número de núcleos excitados detectados,  $N$ , puede ser descrita como (D. Trubert, et al, 1989):

$$N = N_0 \sigma \phi \epsilon \Omega I t$$

donde

- $N_0$  — número de núcleos en el blanco,
- $\phi$  — flujo de neutrones térmicos ( $n \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ),
- $\sigma = \sum \sigma_i f_i$  — sección eficaz de absorción para neutrones térmicos ( $\text{cm}^2$  o barns:  $10^{-24} \text{ cm}^2$ ), igual al valor medio de las secciones eficaces,  $\sigma_i$ , para los varios isótopos de abundancias isotópicas  $f_i$ ,
- $\epsilon$  — eficiencia del detector a la energía  $E_\gamma$ ,
- $\Omega$  — ángulo sólido,
- $I$  — intensidad relativa por captura del neutrón del rayo gamma medido de energía  $E_\gamma$ ,
- $t$  — tiempo (s) de irradiación (y conteo).

Compilaciones extensivas para todos los elementos de las secciones eficaces de captura, energías de rayos gamma de captura e intensidades han sido publicadas recientemente, por ejemplo, las Tablas de L.L.H. (H. A. Lone, R. A. Leavill, D. A. Harrison, 1981) y las Tablas de J. K. Tuli, 1983.

Una buena estimación de la sensibilidad de detección,  $S$ , puede

ser obtenida como (R. Henkelman, H. J. Born, 1973):

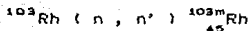
$$S = I_{\max} \sigma / M$$

donde M es la masa atómica,  $I_{\max}$  es la intensidad del rayo gamma más alta para un elemento dado, y  $\sigma$  es la sección eficaz de captura. S es máxima para tierras raras (gadolinio, samario, disprosio), boro y cadmio, y mínima para carbono, berilio, oxígeno y nitrógeno.

#### 1.4.2 Dispersión de Captura Inelástica o Reacción (n, n' $\gamma$ ).

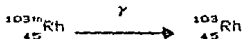
La dispersión inelástica se describió en la sección (1.3.1), sin embargo, en esta sección se dará una explicación más detallada.

La reacción (n, n'  $\gamma$ ) toma lugar cuando el neutrón dispersado imparte suficiente energía al núcleo blanco para elevar su energía a un estado metaestable (un isómero del núclido). Ningún cambio en la razón N/Z ocurre. El isómero decae regresando al estado estable con la emisión de un rayo gamma; por ejemplo,



la prima en el neutrón emergente denota que el neutrón es degradado en energía con respecto al neutrón original y la m de  $^{103m}\text{Rh}$  denota que el producto es un isómero metaestable de  $^{103}\text{Rh}$ .

El proceso de decaimiento es



## CAPITULO II

### SISTEMA ESPECTROMETRICO DE RAYOS GAMMA DE CAPTURA.

#### II.1 Introducción.

En este capítulo se describe el desarrollo del diseño y montaje experimental del sistema espectrométrico de rayos gamma de captura para el análisis elemental en petróleo.

Los elementos de principal interés en el petróleo son el azufre, vanadio, hierro, níquel y cobre. El azufre es uno de los principales contaminantes en la atmósfera, y los metales pesados mencionados, principalmente el vanadio, dificultan la función de los catalizadores en el proceso de refinación, además todos ellos son corrosivos. En virtud de ésto, la detección de estos elementos es de vital importancia.

También se dan las concentraciones de estos elementos en las muestras de petróleo que son utilizadas para la calibración del análisis elemental en el sistema espectrométrico.

Por último, se enlistan las líneas analíticas principales para medición de cada elemento.

#### II.2 Diseño del Sistema Espectrométrico.

El sistema original del espectrómetro de rayos gamma de captura consta de un detector de centelleo de 3"x 3" (detector integral Harshaw) más la electrónica asociada, conectado a una computadora PC (Gamma 88) acoplada a una tarjeta convertidora a multicanal de 8000 canales "The Nucleus", muestras de petróleo para calibración del análisis elemental y una fuente de neutrones de Am-241/Be (código Amersham: AMN.24) de 5 Ci con una energía promedio de 3.75 Mev.

El desarrollo de las pruebas básicas de este sistema nos condujo a realizar los siguientes diseños experimentales (H. Arriola, H. Adriano, 1990):

i) Filtro para los rayos gamma provenientes de la fuente de neutrones.

La fuente de neutrones de Am-241/Be emite a la vez una emisión de  $6 \times 10^3$  rayos gamma por neutrón a consecuencia del decaimiento del americio predominantemente a 60 Kev (Vid. Tabla I.2). Estos rayos gamma contribuyen como un fondo indeseable en nuestros análisis experimentales. Para eliminar estos rayos gamma, primero se diseñó un filtro de plomo, pero se observó que este contribuía a crear más fondo en el espectro. Sin embargo, continuando con las pruebas experimentales se observó que utilizando un filtro de bismuto (90%) más plomo (10%) se obtenían buenos resultados, es decir, se detenía el fondo indeseable proveniente de la fuente sin crear más fondo al espectro.

Ahora bien, para calcular el espesor del filtro se utilizó la ley exponencial de absorción (Atam F. Arya, 1970):

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad \dots (II.1)$$

donde I es la intensidad del haz de rayos gamma después de que el haz de intensidad inicial,  $I_0$ , ha atravesado un espesor x de material y la constante  $\mu$  es el coeficiente de absorción lineal ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Para obtener una absorción del 99%, i.e.,  $I = I_0/100$  el espesor del filtro esta dado por:

$$x = \ln 100 / \mu \quad \dots (II.2)$$

Los coeficientes de absorción lineal a 60 Kev del bismuto y del

plomo son  $51.25 \text{ cm}^{-1}$  y  $56.01 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente (Handbook of Spectroscopy, 1974).

Ahora sustituyendo estos valores en la ecuación (II.2) se obtiene un espesor de aproximadamente 1 mm. Por lo tanto, se necesita un filtro de bismuto más plomo con un espesor de 1 mm para detener los rayos gamma de 60 Kev provenientes de la fuente de neutrones. Con esta justificación teórica se fabricó un filtro de 3 mm de espesor.

#### ii) Contenedores de las Muestras.

Las muestras de petróleo se presentan en contenedores cilíndricos de polietileno de 100 litros.

Esto hace posible:

- El contenedor no crea fondo en los espectros.
- La conservación de un volumen definido de las muestras.
- El mantenimiento de la geometría de irradiación.

Además se diseñaron unas bases de madera (tarimas) para poder transportar los contenedores con un montacargas y así facilitar el manejo de éstas.

#### iii) Dispositivo para la Fuente de Neutrones.

La fuente de neutrones se colocó dentro de un tubo PVC tal que su posición quedara exactamente a la profundidad media del contenedor. La parte superior e inferior del tubo se blindó con parafina como protección biológica.

El filtro para los rayos gamma provenientes de la fuente se fijó al tubo PVC exactamente a la altura de la posición de la fuente.

De acuerdo a los principios teóricos sobre moderación de neutrones (Vid. la sección I.3.4) el dispositivo diseñado se instalaba dentro de cada contenedor en una posición fija tal que el área de

migración de neutrones era la óptima. Para mantener la posición fija del dispositivo, el tubo PVC estaba sujeto a la cubierta del contenedor.

El diseño de este dispositivo hace posible:

-La conservación de la geometría de irradiación.

-La irradiación homogénea de las muestras.

iv) Blindaje para la Ventana del Detector.

Al principio del análisis se observó un pico indeseable (fondo) en el espectro, como no había fuentes cerca del detector, se supuso que el yodo del detector se estaba activando.

Para demostrar esta suposición, lo primero que se hizo fue tomar el espectro del agua sin fuente de neutrones (fondo natural), en la Figura 11.1 se muestra el espectro obtenido. Después de esto se colocó la fuente de neutrones dentro del contenedor y se dejó el tiempo suficiente, el espectro obtenido se muestra en la Figura 11.2. Inmediatamente después se retiró la fuente y se colocó en su blindaje. Se tomaron mediciones de 1 minuto en intervalos de 3 minutos del área bajo la curva del pico de interés y se obtuvo una curva típica del decaimiento del yodo, en la Figura 11.3 se muestra dicha curva, demostrando la activación de la ventana del detector. Además, la superficie del detector es blindada con plomo.

El detector puede sufrir daños irreparables a consecuencia de su activación.

Por consiguiente, para evitar la activación del detector se hicieron varias pruebas experimentales de blindajes. Primero se utilizó polietileno, sin embargo, el detector seguía activándose, después se agregó boro ya que el boro es un buen absorbedor de



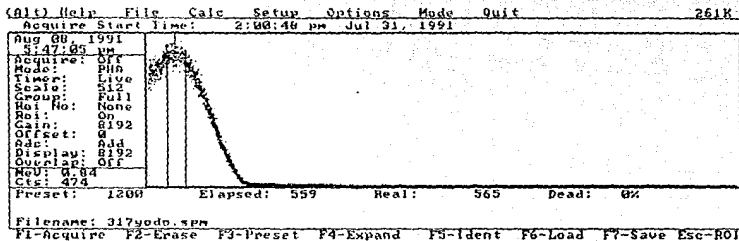


FIGURA II.2 ESPECTRO DE LA ACTIVACION DEL DETECTOR.

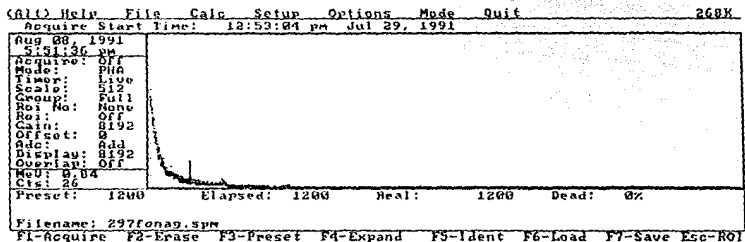


FIGURA II.1 ESPECTRO DEL FONDO NATURAL.

FIGURA II.3 CURVA DE DECAIMIENTO DEL IODO.

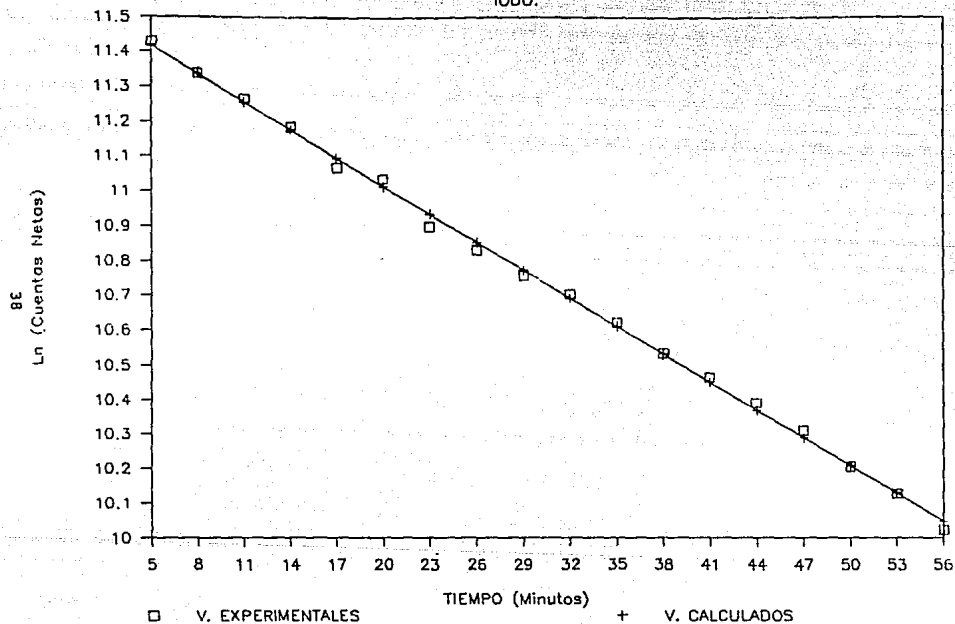


FIGURA II.3 CURVA DE DECAIMIENTO DEL IODO.

t (min)	Exp. Ln(cts)	Exp. cts.	Teo. Ln(cts)
5	11.42954	92000	11.41727
8	11.37957	84000	11.37257
11	11.32446	78000	11.32579
14	11.28442	72000	11.17827
17	11.06663	64000	11.09468
20	11.03488	62000	11.01404
23	10.89673	54000	10.93339
26	10.82972	50500	10.85275
29	10.75790	47000	10.77210
32	10.71024	44500	10.69146
35	10.62132	41000	10.61081
38	10.53209	37500	10.53016
41	10.46310	35000	10.44952
44	10.38899	32500	10.36887
47	10.30895	30000	10.28823
50	10.20359	27000	10.20758
53	10.12663	25000	10.12694
56	10.02127	22500	10.04629

Regression Output:

Constant	11.55188
Std Err of Y Est	0.018573
R Squared	0.998253
No. of Observations	18
Degrees of Freedom	16

X Coefficient(s)	-0.02688
Std Err of Coef.	0.000281

Por lo tanto, 103,951 cts. netas en t=0 minutos

103,951/2 cts. netas en 25.79 minutos.

neutrones (Vid. Tabla I.4), se utilizó ácido bórico ya que otras clases de boro contienen sodio, y para compactar esta mezcla se agregó yeso (es más manipulable con yeso que con parafina).

Después de varios ensayos experimentales de este blindaje variando la concentración de esta mezcla, se encontró la proporción óptima para que no se activara el detector de centelleo. La proporción obtenida está dada por: 1 parte de yeso, 3 partes de polietileno y 10% de boro.

v) Blindaje biológico y reflector de neutrones.

Se diseñó un blindaje biológico como protección al usuario que a la vez sirviera como reflector de neutrones.

Para poder determinar el espesor del blindaje se utiliza la relación de la "edad de Fermi" dada por la ecuación (I.23) (Vid. sección I.3.4):

$$\tau(E) = \frac{\overline{\lambda_{tr}}}{3} \frac{\ln(E/E_{th})}{\xi \Sigma_s} \quad \dots (I.23)$$

donde

$\tau(E)$  : Edad de Fermi

$\Sigma_s$  : Sección eficaz macroscópica de dispersión

$\overline{\lambda_{tr}}$  : Trayectoria libre media de transporte

$\xi$  : Decremento en el logaritmo promedio

$E_{th}$  : Energía de los neutrones térmicos: 0.025 eV

$E$  : Energía máxima de los neutrones.

Los valores de los parámetros para el boro ( $^{10}_5\text{B}$ ) son (J. J. Duderstadt, L. J. Hamilton, 1976) :  $\Sigma_s = 0.346 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\overline{\lambda_{tr}} = 104 \text{ cm}^{-1}$  y  $\xi = 0.171$ .

La energía máxima de los neutrones en la fuente de Am-241/Be es de aproximadamente 11.5 MeV (Vid. Figura I.3).

Sustituyendo estos valores en la ecuación (I.23) se obtiene una

"edad de Fermi" de  $1.08 \text{ cm}^2$  para el boro.

Ahora, utilizando la relación del "área de migración",  $\overline{r^2}$ , dada por la ecuación (I:26) (Vid. ib.):

$$\overline{r^2} = 6 \tau \dots (I.26)$$

y sustituyendo el resultado obtenido de la "edad de Fermi", se obtiene un espesor de blindaje de boro de 2.5 cm.

En virtud de este resultado, se fabricaron dos bloques de blindaje que consisten de una mezcla de boro mas polietileno más yeso (con la proporción óptima vista anteriormente) con un espesor de 3.5 cm cada uno.

Contando ya con los blindajes, se procedió a tomar las mediciones de la razón de dosis biológica con un monitor portátil para neutrones con y sin blindaje para poder determinar las condiciones óptimas de protección al usuario. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura II.4, razón de dosis biológica versus espesor del blindaje.

Por último, el montaje del diseño experimental se muestra esquemáticamente en la Figura II.5.

### II.3 Muestras de Petróleo Utilizadas para Calibración del Análisis Elemental.

Gracias a la donación de Petróleos Mexicanos, se contó con un tambor de crudo Istmo zona sureste (Reforma Bermudez), un tambor de crudo Istmo ligero zona marina, dos de Maya y dos de Olmeca de aproximadamente 200 litros cada uno, para la realización de este proyecto.

Debido a que el petróleo entregado a las refinerías se encuentra

# FIGURA II.4 BLINDAJE PARA NEUTRONES

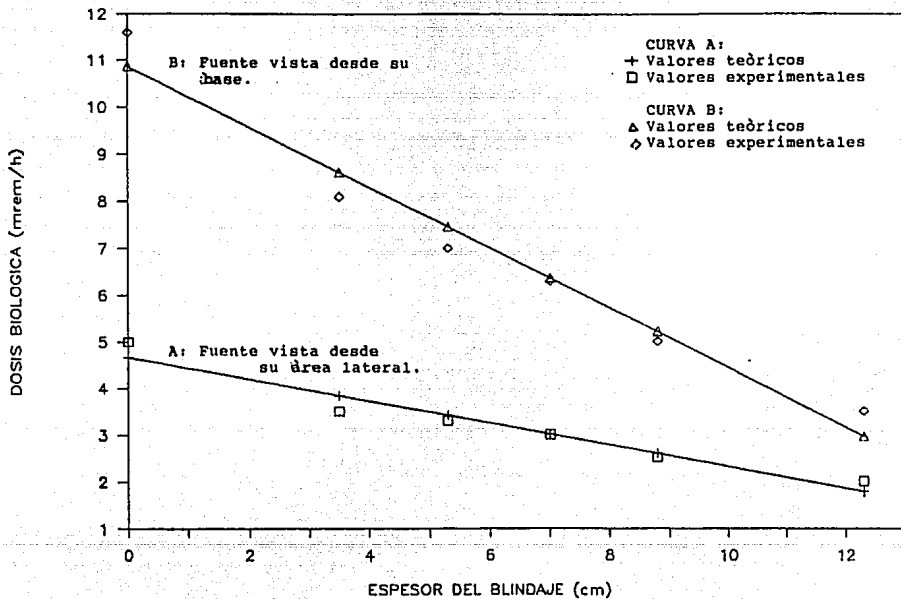


FIGURA II.4 BLINDAJE PARA NEUTRONES.

Espesor (cm)	CURVA A (mrem/h)		CURVA B (mrem/h)	
	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.
0	5	4.657751	11.5	10.87281
3.5	3.5	3.837621	8.1	8.621349
5.3	3.3	3.415840	7	7.463451
7	3	3.017492	6.3	6.369881
8.8	2.5	2.595711	5	5.211984
12.3	2	1.775582	3.5	2.960516

**CURVA A:**  
Regression Output:

Constant	4.657751
Std Err of Y Est	0.275849
R Squared	0.942661
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4

X Coefficient(s)	-0.23432
Std Err of Coef.	0.028895

**CURVA B:**  
Regression Output:

Constant	10.87281
Std Err of Y Est	0.582290
R Squared	0.965285
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4

X Coefficient(s)	-0.64327
Std Err of Coef.	0.060995

A: Fuente vista desde su área lateral

B: Fuente vista desde su base.

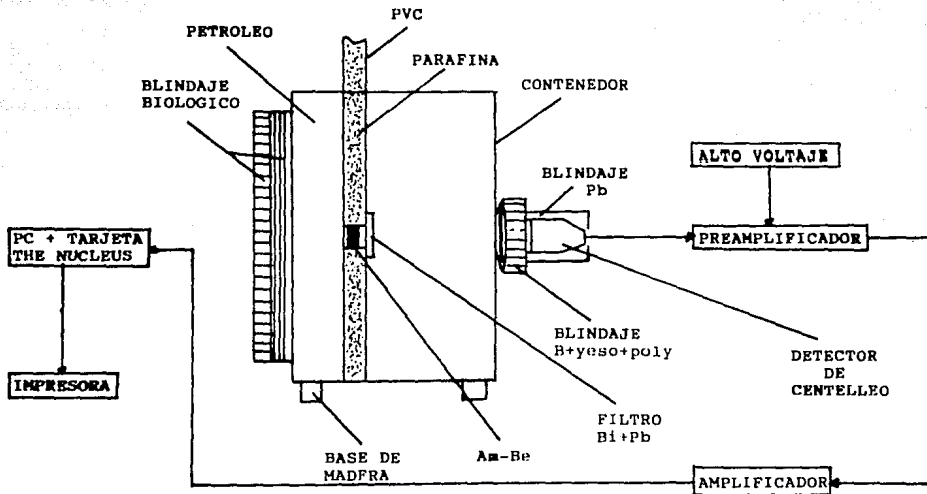


FIGURA II.5 REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL MONTAJE EXPERIMENTAL.



mezclado fué necesario hacer el muestreo en el lugar de origen. Este muestreo fué realizado en las "Bombas de Bombeo Nuevo Teapa" en el estado de Veracruz, lugar representativo de las muestras de petróleo crudo entregadas, con el apoyo de la Superintendencia General y la Superintendencia de Química de la refinería "Gral. Lázaro Cárdenas" en Minatitlán, Ver.

El análisis químico convencional de la concentración elemental de las muestras fueron proporcionadas por el Instituto Mexicano del Petróleo. En la Tabla II.1 se muestran dichos resultados.

TABLA II.1  
CONCENTRACION ELEMENTAL DE LAS  
MUESTRAS DE PETROLEO.

METALES PESADOS	CONCENTRACION (ppm)			
	MAYA	OLMECA	ISTMO Z. SURESTE	ISTMO Z. MARINA
Fe	3.8	0.7	0.7	1.50
Cu	1.0	0.1	0.2	0.12
Ni	51.3	0.1	8.0	11.9
V	263.0	7.3	17.8	143.0
S (% en peso)	3.2	0.8	1.29	1.55

Las muestras de petróleo para la calibración del análisis están presentadas en contenedores de 100 litros

Estas muestras son clasificadas de la siguiente manera:  
crudo Olmeca 1, crudo Olmeca 2,...,crudo Olmeca 4.

crudo Istmo zona sureste 1,...,crudo Istmo zona sureste 4.

Crudo Istmo ligero z. marina 1, ..., crudo Istmo ligero zona marina 4.

Crudo Maya 1,...,crudo Maya 4.

El siguiente paso fué irradiarlas y tomar el espectro de cada muestra para obtener las ecuaciones de calibración del análisis elemental. Los resultados obtenidos se darán en el capítulo III.

#### II.4 Líneas Analíticas.

Las líneas analíticas principales para medición, elegidas por ser las más intensas, de cada elemento de interés están dadas en la Tabla II.2 (H. A. Lone, R. A. Leavitt y D. A. Harrison, 1981). Estas líneas de emisión son características para cada elemento.

TABLA II.2  
RAYOS GAMMA DE CAPTURA.  
(Lone, Leavitt y Harrison, 1981)

ENERGIA Kev	INT. N/100	ENERGIA Kev	INT. N/100
Z=16	ELEMENTO: S	SECCION EFICAZ: 0.52 BARNS	
841	75.55	4431	4.40
2380	44.50	4639	2.07
2491	2.71	4870	11.47
2753	5.83	5047	3.15
2931	22.34	5421	59.08
3221	27.09	7800	3.91
3370	5.26	8641	2.66
3723	2.83		
Z=23	ELEMENTO: V	SECCION EFICAZ: 5.04 BARNS	
646	11.30	5210	5.30
823	4.26	5515	9.17
846	3.52	5752	8.37
1558	4.30	6465	9.03
1617	3.16	6517	17.83
1778	5.07	6874	10.73
2146	4.08	7163	13.14
5142	4.68	7311	4.02
Z=26	ELEMENTO: Fe	SECCION EFICAZ: 2.55 BARNS.	
352	11.70	3437	1.78
479	1.91	4218	4.26
692	5.29	5920	9.02
1019	2.47	6019	9.00
1261	2.57	7279	5.33
1613	6.00	7631	28.51
1725	8.03	7645	24.13
3414	1.91	9298	4.15

Z=28 ELEMENTO: Ni SECCION EFICAZ: 4.43 BARNS

465	12.98	6584	1.77
878	3.86	6837	10.79
283	3.34	7537	4.47
339	2.78	7697	1.23
1302	1.36	7819	8.19
1950	1.35	8121	3.14
5817	2.12	8533	16.98
6105	1.88	8999	37.74

Z=29 ELEMENTO: Cu SECCION EFICAZ : 3.79 BARNS

E(Kev)	INT(N/100)	E(Kev)	INT(N/100)
203	7.21	6599	2.40
278	32.69	6678	4.24
344	5.46	6988	3.25
385	7.58	7176	2.53
466	5.97	7252	3.70
609	8.62	7306	8.09
648	2.60	7637	15.71
5418	2.19	7915	30.82

## CAPITULO III

### ANALISIS EXPERIMENTAL.

#### III.1 Introducción.

Contando con el diseño y montaje del sistema espectrométrico el siguiente paso es calibrar el sistema y después obtener una calibración para el análisis elemental.

En este capítulo se describe el procedimiento de la calibración del sistema espectrométrico, es decir, en virtud de esto se puede determinar donde se encuentran las líneas de energía de los elementos de interés en los espectros.

Y a continuación se describe el desarrollo de la calibración para el análisis de azufre y de los metales pesados de interés (V, Fe, Ni, y Cu) en el petróleo, i.e., con esta calibración se puede determinar la concentración de estos elementos en cualquier muestra masiva .

Por último, para demostrar la precisión de nuestro diseño espectrométrico se determinaron las concentraciones elementales de muestras incógnitas de petróleo y se comparan nuestros resultados con los métodos convencionales.

#### III.2 Calibración del Sistema Espectrométrico.

Para poder determinar donde se encuentran las líneas de energía de los elementos de interés en los espectros es necesario contar con la calibración del sistema espectrométrico.

La tarjeta convertidora a multicanal "The Nucleus", empleada en este trabajo, hace la calibración de manera inmediata proporcionándole por lo menos tres líneas características. De esta manera el sistema queda calibrado en unidades de energía (Mev).

Partiendo de esto y teniendo en cuenta que "nuestro" intervalo espectrométrico de interés va de 0 a 9 Mev se utilizaron las siguientes líneas de emisión:

-Las líneas de emisión gamma provenientes de la fuente Am-Be: la línea característica del hidrógeno de 2223 Kev, y las líneas de energía de 4438 Kev C(d), 4438 Kev C(s) y 4438 Kev C(f) producidas en las reacciones  $^{12}\text{C}(n, n'\gamma)^{12}\text{C}$  y  $^9\text{Be}(\alpha, n\gamma)^{12}\text{C}$ .

-Las líneas características de la fuente Co-60 :

1.173 Mev, 1.333 Mev y 2.5 Mev.

Empleando la tarjeta "The Nucleus" y las líneas características mencionadas se calibró el sistema espectrométrico. Sin embargo, de manera representativa, en la Figura III.1 se muestra la recta de calibración obtenida y el espectro de la fuente Am-Be.

Vale la pena mencionar que se utilizó un detector de germanio hiperpuro para confirmar estos resultados.

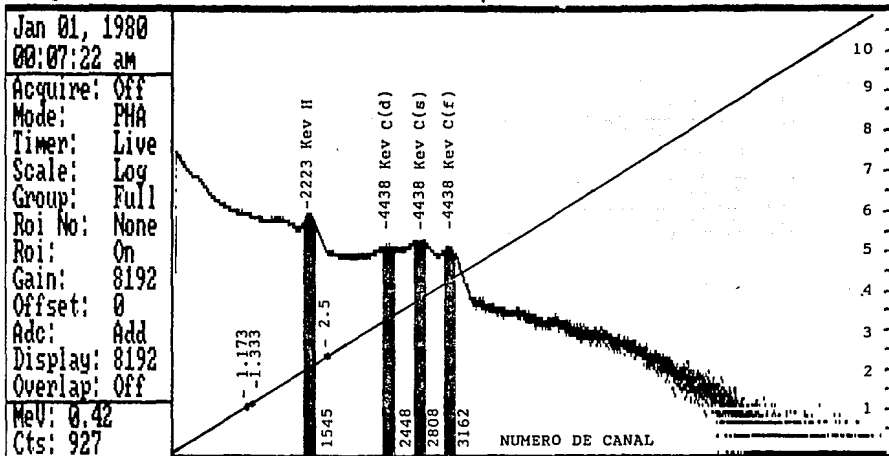
En virtud de esto, el sistema espectrométrico queda preparado para determinar las líneas características de los elementos contenidos en los espectros.

### III.3 Calibración para el Análisis Elemental.

Para poder determinar la concentración de azufre y de los metales pesados de interés (V, Fe, Ni, Cu) en el petróleo es necesario hacer una calibración para este análisis. Es decir, con esta calibración se puede determinar la concentración de estos elementos en cualquier muestra masiva de petróleo.

Para una mayor explicación, se dará el procedimiento utilizado en el caso de azufre, siendo de manera análoga para los demás elementos.

Acquire Start Time: 11:51:11 am Jul 30, 1991



Preset: 00 Elapsed: 1200 Real: 1665 Dead: 0%

FIGURA III.1 RECTA DE CALIBRACION DEL SISTEMA ESPECTROMETRICO Y ESPECTRO DE LA FUENTE Am-Be.

Filename: 297calco.spm

F1-Acquire F2-Erase F3-Preset F4-Expand F5-Ident F6-Load F7-Save Esc-ROI

05

### III.3.1 Calibración para el Análisis de Azufre

No es necesario presentar todos los espectros obtenidos, sin embargo, de la Figura III.2 a la Figura III.5 se muestra un espectro de emisión de cada una de las cuatro clases de petróleo. Para la calibración, primero se eligen las cuatro líneas de emisión más intensas de azufre (Vid. Tabla II.2). Después se escoge una ventana para cada línea de emisión, los anchos de ventana se escogen tomando en cuenta la resolución del detector para cada línea de energía. En la Figura III.6 se muestra la resolución del detector utilizado.

A partir de esto, se obtiene el área bajo la ventana (cuentas netas) de cada línea de emisión. Esto se hace con respecto a la concentración de azufre contenida en cada una de las cuatro clases de petróleo. Esta concentración está determinada por un análisis químico anterior (Vid. Tabla II.1).

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla III.1.

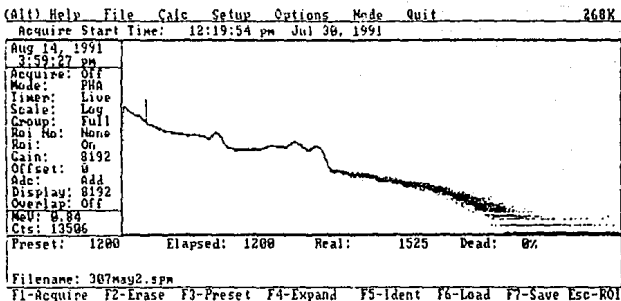


FIGURA III.2 ESPECTRO DE UNA DE LAS MUESTRAS DE PETROLEO CRUDO MAYA.

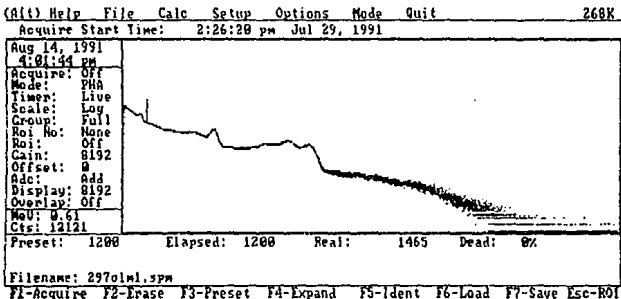


FIGURA III.3 ESPECTRO DE UNA DE LAS MUESTRAS PETROLEO CRUDO OLMECA.



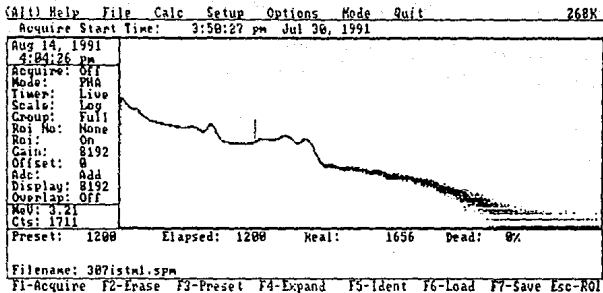


FIGURA III.4 ESPECTRO DE UNA DE LAS MUESTRAS DE PETROLEO CRUDO ISTMO LIGERO ZONA MARINA.

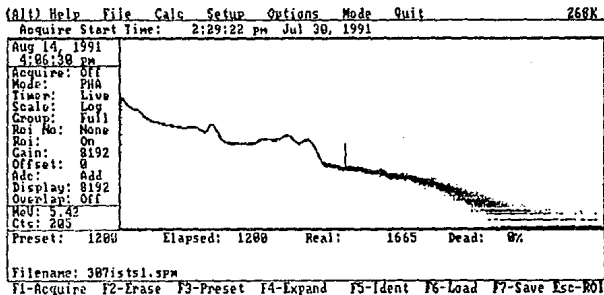


FIGURA III.5 ESPECTRO DE UNA DE LAS MUESTRAS DE PETROLEO CRUDO ISTMO ZONA SURESTE (REFORMA BERMUDEZ).

FIGURA III.6 RESOLUCION DEL DETECTOR  
DE CENTELLEO

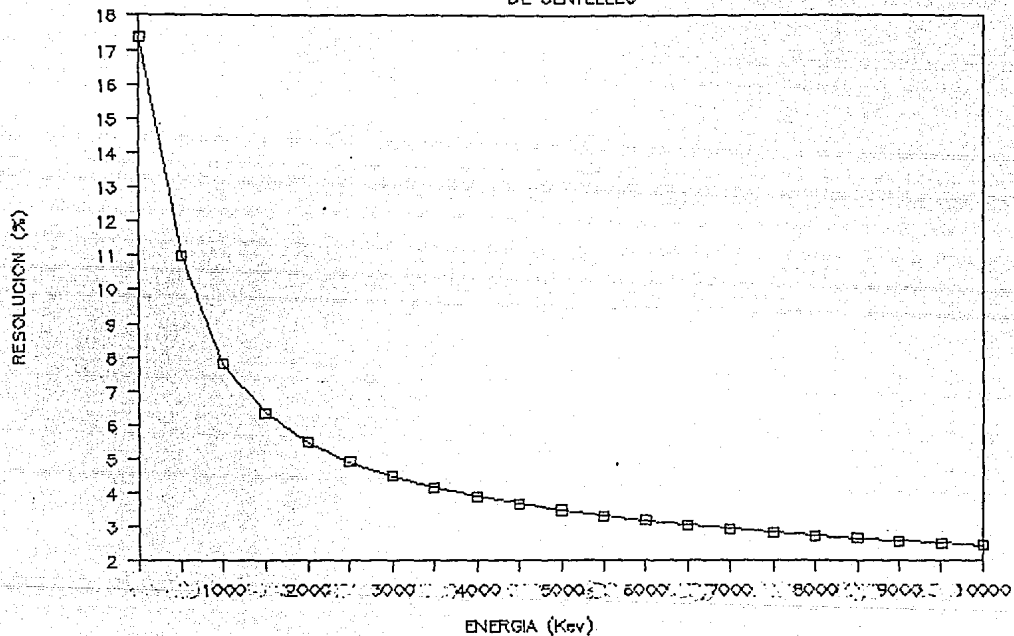


TABLA III.1  
CALIBRACION PARA EL ANALISIS DE AZUFRE

MUESTRA	% S	AREA BAJO LA VENTANA (CUENTAS NETAS)			
		v1 ventana de la línea 0.841Mev 0.800-0.841-0.880	v2 ventana de la línea 2.38Mev 2.29-2.38-2.47	v3 ventana de la línea 3.22 Mev 3.11-3.22-3.33	v4 ventana de la línea 5.42 Mev 5.23-5.42-5.61
MAYA 1	3.2	1328644 ± 1153	471519 ± 687	310892 ± 558	50178 ± 224
MAYA 3	3.2	1325551 ± 1151	518081 ± 720	309159 ± 556	50928 ± 226
OLME 1	0.8	1180000 ± 1086	470751 ± 686	281736 ± 531	39529 ± 199
OLME 2	0.8	1033868 ± 1017	420602 ± 649	245797 ± 496	35089 ± 187
ISTM 1	1.55	1296074 ± 1138	516878 ± 719	304973 ± 552	44658 ± 211
ISTS 1	1.29	1318070 ± 1148	541491 ± 736	303253 ± 551	44069 ± 210

Por último, utilizando estos resultados y el software "Lotus" se obtiene la siguiente regresión lineal multiparamétrica:

$$\% S = -0.61075 + 0.00000225 v_1 - 0.00000 v_2 - 0.0000353 v_3 + 0.000287 v_4 \dots \text{(III.1)}$$

Error de la constante: 0.069  
Coeficiente de correlación: 0.9992

Por lo tanto, por medio de esta ecuación y conservando el ancho de ventana para cada línea de energía, se puede determinar el contenido de azufre en cualquier muestra de petróleo.

Ahora bien, utilizando las ventanas correspondientes a las energías de 3.22 Mev y 5.42 Mev, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\% S = -0.65736 - 0.00003 v_3 + 0.000319 v_4 \dots \text{(III.2)}$$

Error de la constante: 0.140282  
Coeficiente de correlación: 0.990542

Vale la pena mencionar que la correlación sigue siendo alta.

### III.3.2 Calibración para el Análisis de Metales Pesados.

Para no ser repetitivo únicamente se darán los resultados de las calibraciones.

El procedimiento para obtener las ecuaciones lineales multiparamétricas de calibración es el siguiente:

se obtienen las ecuaciones con cuatro ventanas, las ecuaciones con combinaciones de tres ventanas, y con dos ventanas para cada elemento. Por supuesto, que las ecuaciones lineales con cuatro ventanas tienen el coeficiente de correlación más próximo a uno (0.99). Sin embargo, nuestro propósito es obtener las ecuaciones con el mínimo de ventanas, por lo menos dos, y con el coeficiente

de correlación más aceptable. Esto se hace, para que el análisis elemental de muestras sea lo más simple posible y con resultados óptimos.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla III.2, indicando la ecuación de calibración para cada metal con su coeficiente de correlación, y el ancho de ventana de las cuatro líneas de emisión elegidas para cada elemento. En virtud de estos resultados se puede determinar la concentración de vanadio, hierro, níquel y cobre en cualquier muestra de petróleo.

TABLA III.2

CALIBRACION PARA EL ANALISIS DE METALES PESADOS.

METAL	ECUACION DE CALIBRACION	COEFICIENTE DE CORRELACION	LINEAS DE EMISION (MeV). VENTANAS(MeV).			
			v <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	v <sub>4</sub>
V	$V(\text{ppm}) = -706.975 - 0.00101v_1 + 0.05691v_2$	0.973	0.646 [.601, .691]	6.52 [6.06, 6.98]	6.87 [6.39, 7.35]	7.16 [6.66, 7.66]
Fe	$Fe(\text{ppm}) = -0.73968 - 0.00003v_2 + 0.00057v_3$	0.989	0.692 [.66, .73]	1.73 [1.64, 1.82]	5.92 [5.62, 6.22]	7.64 [7.26, 8.02]
Ni	$Ni(\text{ppm}) = -148.818 - 0.00005v_1 + 0.01167v_2$	0.967	0.465 [.432, .498]	6.84 [6.50, 7.18]	8.53 [8.19, 8.87]	9.00 [8.64, 9.36]
Cu	$Cu(\text{ppm}) = -5.14769 - 0.00070v_2 + 0.00517v_3 - 0.005v_4$	0.981	0.609 [.57, .65]	7.31 [6.94, 7.68]	7.64 [7.26, 8.02]	7.91 [7.52, 8.30]

#### III.4 Determinación de Muestras Incógnitas.

Para una mayor explicación del análisis elemental y para no ser repetitivos, únicamente se dará el procedimiento para la determinación de azufre, siendo de manera análoga en la determinación de metales pesados.

Primero, se toma el espectro de cada una de las muestras empleando nuestro sistema. En virtud de esto, se obtiene el área bajo la curva (cuentas netas) de cada línea de energía. En el caso de azufre se utilizaron dos ventanas. Después se sustituyen estos resultados en la ecuación de calibración (ec. III.2) y se resta el fondo constante del medio.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla III.3, indicando el por ciento de azufre calculado para cada muestra.

Ahora bien, para no ser excesivo, únicamente se dan los resultados de las concentraciones obtenidas para los metales pesados; cabe mencionar que el procedimiento de análisis es análogo al del azufre. En la Tabla III.4 se muestran dichos resultados.

El análisis elemental que se hace actualmente del petróleo, en México, se realiza cada determinado período. Es decir, se manejan Tablas de concentraciones sin tomar en cuenta las variaciones de pozo a pozo y el tiempo de extracción.

Es por eso que una comparación de nuestros resultados con los resultados proporcionados por el Instituto Mexicano del Petróleo no es adecuada. Sin embargo, es razonable asegurar que nuestros resultados siguen cierta lógica en la concentración de las muestras.

TABLA III.3

DETERMINACION DE AZUFRE EN MUESTRAS INCOGNITAS.

MUESTRA	AREA BAJO LA VENTANA (CUENTAS NETAS)		% S CALCULADO
	$V_3$ [3.11, 3.33]	$V_4$ [5.23, 5.61]	
MAYA 4	298,622±546	48,944±221	3.00
OLMECA 3	309,378±556	44,847±212	1.37
OLMECA 4	300,563±548	43,730±209	1.28
ISTMO MARINO 2	304,031±551	45,154±212	1.63
ISTMO Z. SURESTE 1	303,253±551	44,069±210	1.30
INCOGNITA 1	268,267±518	40,473±201	1.21



TABLA III.4

DETERMINACION DE METALES PESADOS DE  
INTERES EN MUESTRAS INCOGNITAS.

MUESTRA	CONCENTRACIONES CALCULADAS (ppm)			
	V	Fe	Ni	Cu
MAYA 4	280.85±2.72	3.92	45.33	0.50
OLMECA 3	97.09±2.57	1.07	4.71	0.85
OLMECA 4	114.05±2.43	1.08	0.26	2.46
ISTMO MARINO 2	83.59±2.41	1.47	10.73	0.57
ISTMO Z. SURESTE 1	90.55±1.72	1.11	6.84	0.98
INCOGNITA 1	86.15±1.83	2.02	10.83	0.21

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de la determinación de elementos contaminantes en petróleos empleando nuestro sistema espectrométrico son más precisos que los de las técnicas convencionales, ya que el método de elección de ventanas en las líneas de interés aumenta la precisión de análisis y la reproducibilidad del mismo, sumado a que la calibración para el análisis se realizó con una regresión lineal multiparamétrica obteniéndose correlaciones muy próximas a uno. Con la ventaja adicional de ser una técnica analítica no destructiva.

Podemos asegurar que el sistema diseñado en este trabajo es una innovación tecnológica que puede emplearse a nivel industrial, beneficiando a la industria petrolera y al sector ecológico.

El análisis que se hace actualmente del petróleo se realiza cada determinado período sin tomar en cuenta que la calidad de este varía con el tiempo de extracción del pozo, sin embargo, con nuestro sistema espectrométrico la variación de las concentraciones elementales serían detectadas en los oleoductos de manera continua y en un tiempo real.

De la misma manera, el sistema diseñado puede instalarse en las líneas de alimentación a las refinerías para controlar el mezclado de petróleo a niveles aceptables para un mejor proceso de refinación.

Como control ecológico, el sistema puede instalarse en las centrales termoeléctricas que utilizan carbón mineral o petróleo, para disminuir la emisión de contaminantes a la atmósfera. El sistema espectrométrico se instalaría en la línea de alimentación de combustible a la termoeléctrica y si éste rebasara los límites

permisibles de contaminantes, se desviaría o se mezclaría con un combustible menos contaminante. Este análisis puede realizarse de manera continua y en tiempo real.

Por último, vale la pena mencionar que este tipo de análisis puede realizarse en muestras masivas de minerales.

## BIBLIOGRAFIA

1. Arriola H., Adriano H., Nava N.  
"Detección de Algunos Metales en Petróleo por Rayos Gamma de Captura".  
V Congreso Nacional de Química Analítica.  
Villahermosa, Tabasco. 1990.
2. Arriola H., Adriano H., Nava N.  
"Detección de Algunos Metales en Petróleo y Carbón por Rayos Gamma de Captura".  
XXVI Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada.  
Monterrey, Nuevo León. 1990.
3. Arriola H., Smith K.  
"A Sulfur Meter Using Prompt Gamma Radiation".  
XXIV Meeting of Australian Institute of Physics.  
Sidney, Australia. 1989.
4. Arya Atam P.  
"Fundamentals of Nuclear Physics"  
Allyn and Bacon, Inc. Boston, 1970.
5. Beckurts K.H., Wirtz K.  
"Neutron Physics".  
Springer-Verlag. Berlin. New York, 1964.
6. Curtiss L.F.  
"Introduction to Neutron Physics".  
Van Nostrand, Princeton, N.J. 1959.  
East-West. Student Edition 1969.
7. Chien Chung, Tzu-Cheng Tseng  
"In Situ Prompt Gamma-Ray Activation Analysis of Water Pollutants Using a Shallow <sup>252</sup>Cf-Hp Ge Probe".

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research  
A267 (1988) 223-230.

8. Ferguson A.T.G.

"Inelastic Neutron Scattering".

Nuclear Structure Study with Neutrons.

North-Holland Publishing Company-Amsterdam. 1966. p.p. 63-89.

9. Franklyn C.B.

"Thermal Neutron Capture Gamma-Rays from Natural Cerium and Osmium".

Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles,  
Vol.131, No. 1 (1989) 139-147.

10. Gozani T., et al

"Nuclear Assay of Coal"

Volume 1 and Volume 2.

EPRI CS-989, Volume 1 and 2.

FP-989 Revision

Research Project 985-1

Final Report, April 1980.

Prepared by Science Applications, Inc.

11. Janout Z., Pospisil S., Vobecky M.

"Observation of a Doppler Broadening of the 4438 Kev  
Gamma-Line of  $^{12}\text{C}$  in Processes  $^{12}\text{C}(n, n' \gamma)^{12}\text{C}$  and  
 $^9\text{Be}(\alpha, n \gamma)^{12}\text{C}$  .

Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol. 56, No. 1-2 (1980)  
71-81.

12. Janout Z., Konicek J., Pospisil S., Vobecky.

"Fast Non-Destructive Determination of Iron and Sulphur in  
Coal by Means of Neutron Radiative Capture".

- J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters 136/6/443-435/1989.
13. Kerr S.A., Oliver R. A., et al.  
"Elemental Concentrations in Geochemical Reference Samples by Neutron Capture Prompt Gamma-Ray Spectroscopy".  
J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol.113, No. 1 (1987) 249-258.
  14. Kruger Paul.  
"Principles of Activation Analysis".  
John Wiley and Sons, Inc. 1971.
  15. Lone M.A., Leavitt R. A., Harrison D. A.  
"Prompt Gamma Rays Thermal-Neutron Capture".  
Atomic Data & Nuclear Data Tables, 26/1981/511-559.
  16. Neutron Sources: Americium-241/Beryllium and Californium-252.  
Technical Bulletin 76/ 7.  
The Radiochemical Centre, Amersham. July 1976.
  17. Neutron Fluence, Neutron Spectra and Kerma. ICRU REPORT 13.  
Issued September 15, 1969.
  18. Nucleus Digital Multiplexer Router II.  
Operating Instructions.  
The Nucleus, Inc., January 1990.  
Tennelec/Nucleus, Inc.
  19. Trentacosta S. D., Yurko J. D.  
"Sulfur Meter for Blending Coal at Plant Monroe".  
EPRI CS-5651  
Research Project 2459-1  
Final Report, April 1988.  
Prepared by Detroid Edison Company.

20. Trubert D., Abbe J.CH., Paulus J.M.  
"Prompt-Gamma Neutron Activation Analysis Using and Isotopic Neutron Source".  
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol. 134, No. 2, (1989) 405-414.
21. Vervier J.  
"Slow Neutron Capture Gamma Rays".  
Nuclear Structure Study with Neutrons.  
North-Holland Publishing Company-Amsterdam. 1966. p.p. 94-111.
22. Vobecky M., Janout Z., Konicek J., Pospisil S.  
"Fast Non-Destructive Determination of Silicon in Coal by Means of  $(n, n' \gamma)$  and  $(n, \gamma)$  Processes".  
J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters 136/6/411-421/1989.
23. Ward N.I., Kerr S.A., Otsuka T.  
"Multi-element Content of Coal by Neutron Activation Analysis Techniques".  
J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, Vol. 114, No. 1, (1987) 113-123.
24. Ward N.I.  
"The Determination of Boron in Biological Materials by Neutron Irradiation and Prompt Gamma-Ray Spectrometry".  
J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol. 110, No. 2 (1987) 633-639.
25. Wilde H.R., Herzog W.  
"On-Line Analysis of Coal by Neutron Induced Gamma Spectrometry".  
J. of Radioanalytical Chemistry, Vol. 71, No. 1-2 (1982) 253-264.

26. Zaghoul R., Gantner E. et al.

"Prompt Gamma-Ray Neutron Activation Analysis Facility Testing  
by Sm, Gd and Mn Determination in Rock Samples".

J. of Radioanal. and Nuclear Chem., Articles, Vol. 109, No. 2  
(1987) 309-319.