

The use of crude oil light hydrocarbon fractions as scintillators in radioactive counting

A. Cavado, N.E. Mora, M. Fuentes, L. Ríos, A. Navarro¹
J. Pérez, F. Jáuregui y L. Desdín²

¹Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET-CUPET)

²Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear (CEADEN). La Habana, Cuba

Abstract

The best solvents for liquid scintillation are aromatic compounds, Xylene, Toluene, Benzene, etc., pure or mixed, due to their high performance in the detection of low energy β particles. This is the basic principle of Liquid Scintillation Counting. The present paper studies different solvents obtained by concentrations of platinum reformed naphthas. The proposed solvent has a high aromatic concentration and adequate transparency to avoid chemical quenching, especially in wave lengths of about 400 nm. A proper IBP avoids the evaporation during handling and the absence of chemical components such as ketones, aldehydes, bases, acids halogenated hydrocarbons and water, allowing the application of the solvent in the formulation of scintillators with an overall efficiency of 32% for Tritium (^3H) and 70,2% for Carbon 14 (^{14}C). The solvent may be used in the treatment of non-aqueous organic samples with satisfactory results and more economical in comparison with other commercial products. This product was successfully tested in nuclear and health research institutions with experience in this matter.

Key words: Scintillators, aromatics, oil, naphthas.

Solvente para la formulación de cocteles centelleantes a partir de fracciones ligeras derivadas de la refinación del petróleo

Resumen

Los solventes más utilizados como centelleantes son compuestos tales como el Benceno, el Tolueno, el Xileno, etc., en estado puro o en mezclas, debido a su alta eficiencia en la detección de partículas β de baja energía que es el principio básico de la Espectroscopia de Centelleo Líquido. En el presente trabajo se expone el estudio realizado para la obtención de un solvente para líquidos centelleantes a partir de una concentración de nafta reformada. El solvente propuesto contiene una alta concentración de aromáticos y una adecuada transparencia que evita el "quenching" físico, particularmente a longitudes de onda de aproximadamente 400 nm. Se logró un Punto Inicial de Ebullición que evita la ausencia total de componentes orgánicos del tipo cetonas, aldehidos, bases, ácidos, agua o hidrocarburos halogenados, lo que le confiere a este solvente características adecuadas para ser utilizado como base para la formulación de cocteles centelleantes con una eficiencia absoluta del 32,2% para Tritio (^3H) y un 70,2% para Carbono 14 (^{14}C), el cual puede ser utilizado en el procesamiento de muestras orgánicas y no acuosas con resultados satisfactorios y a un costo sensiblemente menor que el formulado con otros tipos de solventes. Este líquido centelleante fue probado con resultados satisfactorios en instituciones científicas nucleares y de salud pública que poseen este tipo de técnica analítica.

Palabras clave: Centelleantes, aromáticos, petróleo, naftas.

Introducción

Los líquidos centelleantes se utilizan en la detección de radiaciones β de baja energía durante el proceso de desintegración radioactiva de un núcleo. Estos líquidos, denominados también cocteles, están compuestos por reactivos orgánicos (fluores) disueltos en un solvente de naturaleza aromática, cuya estructura es fundamental para el proceso de transferencia de energía.

Las pérdidas energéticas durante este proceso se denominan "quenching" y los solventes deben introducir un mínimo de ellas. Además, deben tener una baja volatilidad, baja agresividad química y bajo costo.

Los solventes utilizados en la preparación de estos cocteles centelleantes son compuestos aromáticos tales como el tolueno, el benceno, el xileno y los alquilbencenos en general. La utilización de fracciones destiladas del petróleo se reporta en la literatura consultada desde los años 70 (1). Sin embargo, era necesario perfeccionarlos a través de la eliminación de los compuestos azufrados y del Oxígeno disuelto presentes, y de obtener un balance adecuado de aromáticos conjuntamente con una temperatura de ebullición apropiada para su manipulación.

El presente trabajo tuvo como objetivo fundamental la obtención de un producto solvente para la formulación de cocteles centelleantes a partir de fracciones ligeras del petróleo que garantizaran una efectividad adecuada mediante una alta concentración de aromáticos, una buena transparencia, una evaporación moderada y la ausencia total de cetonas, halógenos, aldehídos, bases, ácido y agua (2), (3), (4).

Parte Experimental

Como referencia para el trabajo a desarrollar se estudiaron cuatro muestras de líquidos cente-

lleantes importados. Estas muestras fueron separadas por Cromatografía en columna (Silica-alúmina) con la utilización de eluyentes en orden creciente de polaridad. Los eluatos fueron analizados por Espectroscopía Infrarroja, Espectroscopía Ultravioleta y Cromatografía de Gases.

Los resultados de estos análisis demostraron que estas muestras comerciales tienen composiciones químicas similares y en una de ellas se detectó la presencia de un tensioactivo tipo ester. Estas muestras están compuestas, fundamentalmente, por dos hidrocarburos naftalénicos con una relación másica de 1:1,6 y con puntos de ebullición, estimados por Cromatografía de Gases, de 297 - 310°C. Una tercera muestra estaba constituida por una mezcla 1:1 de Tolueno/Tritón X-100. Estos resultados y el conocimiento de los requisitos impuestos a este tipo de solventes fueron el punto de partida para la búsqueda de la materia prima apropiada y el desarrollo del producto propuesto.

Para la obtención del solvente se evaluaron dos fracciones destiladas de petróleo: 1) Nafta Reformada y 2) Keroseno en combinación con Naftaleno. A continuación se probaron las eficiencias para Tritio (^3H).

Como se puede observar en la Tabla 1, el solvente "A" fue el de mayores perspectivas por su eficiencia. Este solvente se preparó a partir de una Nafta Reformada con un Punto Inicial de Ebullición (PIE) de 53°C, concentrada posteriormente hasta 80°C, mediante destilación fraccionada en una columna de 33 platos teóricos, para mantener en su composición el Benceno y otros hidrocarburos aromáticos.

Este producto se analizó por Espectroscopía Infrarroja (Fig. 1) evidenciándose la alta concentración de compuestos aromáticos por la presencia de doblaje fuera del plano entre 700 y 900 cm^{-1} , así como la vibración del anillo aromático entre 1610 y 1500 cm^{-1} .

Tabla 1
Solventes propuestos y su eficiencia absoluta para Tritio (^3H)

Solvente	Composición	PPO, g/l *	POPOP, g/l**	%
"A"	Nafta Reformada Concentrada	3	0,02	20,5
"B"	80% Keroseno + 20% Solvente "A"	3	0,02	3,4
"C"	50% Naftaleno + 50% Solvente "B"	3	0,02	5,2

(*) Difeniloxazol; (**) 1,4-bis-2 (5-feniloxazol benceno)

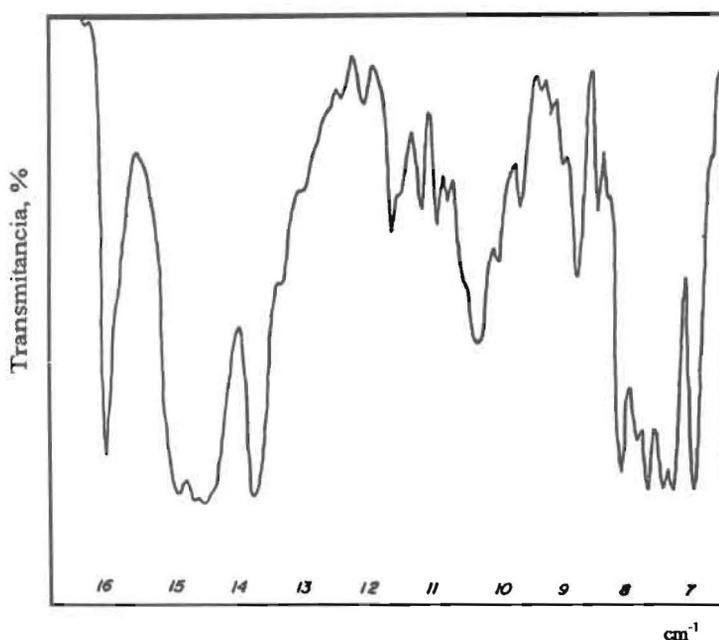


Figura 1. Espectro IR del concentrado de nafta reformada.

Tabla 2
Composición aromática del solvente
propuesto

Componente	% Masa
Benceno	4,5
Tolueno	4,36
Etilbenceno	5,92
(p, m) Xileno	8,09
Cumeno	0,90
N-Propilbenceno	4,19
(p, m) Etiltolueno	7,71
Pseudocumeno	14,13
Aromáticos, C	3,39
Hemimetileno	4,89
Aromáticos C ₁₀	5,00
Total	74,03

Resultados y Discusión

El contenido total de aromáticos es aproximadamente 75% y la composición de los mismos se detalla en la Tabla 2. El 25% restante está constituido por hidrocarburos isoparafínicos y cicloparafínicos causantes de atenuaciones (quenching) durante el proceso de transmisión de energía, pero que no son posibles de eliminar durante el proceso de concentración.

La aplicación de técnicas de ciclización y dehidrogenización, por su alto costo, serían inaplicables a estos fines (5). Para determinar la eficiencia de las mezclas preparadas (Tabla 1) se añadieron 3 g/l de PPO y 0,02 g/l de POPOP en calidad de fluores primario y secundario respectivamente y se midió la capacidad de centelleo con muestras **no acuosas** en un contador de centelleo líquido RACKBETA 1217 de la firma LKB.

Las concentraciones de los componentes de líquidos centelleantes formulados con Solvente "A" (seleccionado por su mayor eficiencia), se optimizaron mediante un diseño factorial 3² con un rango de variación del PPO de 0,1 - 16 g/l y de POPOP de 0,01 - 0,08 g/l. En calidad de patrón se utilizó Tolueno marcado con ¹⁴C con una concentración radioactiva de 0,967 x 10⁶ dpm/ml. Como resultado del diseño para la optimización de este coctel centelleante se obtuvo el siguiente modelo:

$$Y = 44,15 + 3,56 X_2 + 157,88X_2 - 4,17X_1X_2 - 0,14X_1^2 - 725,29X_2^2$$

donde: Y: eficiencia; X₁: Concentración PPO; y X₂: Concentración POPOP

Según este modelo se construyeron las curvas de isolíneas y las superficies de respuesta, como se muestra en la Fig. 2, con la ayuda de las cuales se determinaron las concentraciones óptimas de PPO y POPOP. Estas resultaron ser de 11 g/l y 0,06 g/l respectivamente para una eficien-

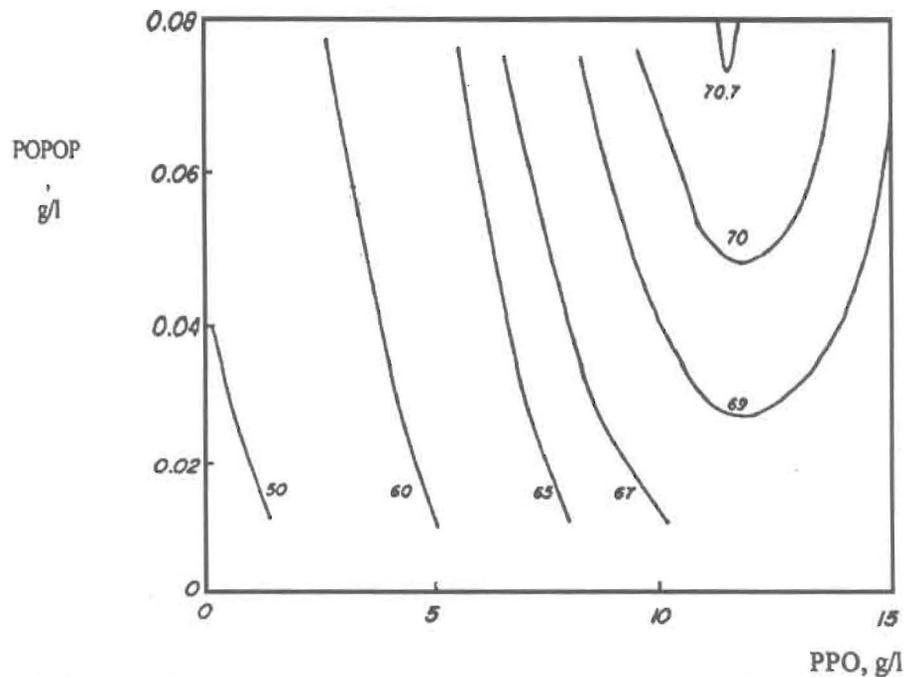


Figura 2. Curvas de isolíneas y superficies de repuesto para la determinación de las concentraciones óptimas de PPO y POPOP.

Tabla 3
Eficiencia de conteo para Tritio (^3H) en solución acuosa Vol $\text{H}_2\text{O} = 1$ ml

Líquido Centelleante	Composición	Apariencia	%
Coctel "A"	Solución Tritón X-100 H_2O y Etanol	Gel transparente	17,0
LKB Optifase	Desconocida	Gel Azuloso	33,0
Coctel T, BDH	Tolueno, Tritón	Transparente	27,0

cia de $70,2\% \pm 1,3\%$ para ^{14}C y de $32 \pm 1,2\%$ para Tritio.

El coeficiente de correlación del modelo es de 0,998.

Las eficiencias obtenidas constituyen el 77 y 71% respectivamente de la eficiencia promedio que alcanzan los solventes importados en mezclas **no acuosas**, siendo esto un resultado satisfactorio.

Sin embargo, una evaluación integral del solvente propuesto requería del estudio de su comportamiento en muestras **acuosas**. El Tritón X-100 ha sido el tensioactivo más utilizado en los últimos años en la Espectrometría de Centelleo Líquido para muestras acuosas (6). Por tal razón, se creó un sistema solvente/Tritón que lograra asimilar como mínimo 1 ml de agua en 5 ml de centelleante sin que disminuyera considerablemente la eficiencia. Se utilizó como patrón agua Tritiada de la Amersham (2).

Este sistema, en proporciones 2:1 logra disolver el agua con relativa lentitud y se hace necesario agitar vigorosamente durante varios minutos. Para resolver este problema se añadieron 0,4 ml de Etanol en 1 ml de agua y después se adicionó el coctel centelleante, obteniéndose una mezcla homogénea y transparente de tipo gel con una eficiencia para Tritio del 17%, algo menor que con centelleantes comerciales (Tabla 3).

En la Fig. 3 se muestran las eficiencias del coctel "A" para diferentes proporciones en agua.

A pesar de mostrar buenos resultados, este coctel tiene un costo considerable debido al alto contenido de Tritón X-100. Se encontró que al añadir Decanol en proporciones adecuadas con Etanol, se podría aumentar la relación solvente/Tritón hasta 5:1 sin disminuir la eficiencia ni la capacidad de asimilar agua del coctel. Las proporciones de Decanol y Etanol que mostraron mayor eficiencia para el coctel se muestran en la Tabla 4.