

AKTIVIERUNGSANALYTISCHE BESTIMMUNG DES NATRIUM- UND MANGANGEHALTES VON RÜCKSTÄNDEN DER ERDÖLDESTILLATION

Von

GY. PÁLMAI, L. VAJTA, I. SZEBÉNYI und G. TÓTH

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität,
Budapest

(Eingegangen am 17. Oktober 1968)

Zur Bestimmung einzelner Spurenelemente in den in Ungarn zur Verarbeitung gelangenden Erdölen und in den Produkten ihrer Destillation bedienen wir uns der Neutronen-Aktivierungsanalyse. Über die Ausarbeitung einer Methode zur zerstörungsfreien Bestimmung des Vanadium- und des Aluminiumgehaltes von Rohölen und deren Destillaten haben wir in früheren Publikationen berichtet [1, 2]. Unsere vorliegende Studie befaßt sich mit der aktivierungsanalytischen Bestimmung des Natrium- und des Mangangehaltes von Rückständen der Erdöldestillation.

Die aktivierungsanalytische Bestimmung von Natrium und Mangan verursacht im allgemeinen keine besonderen Probleme, da jedoch, wie dies in einer unserer früheren Arbeiten bereits darlegten, beim Verbrennen von Heizölen die durch das Vanadium verursachte Korrosion sprunghaft zunimmt, wenn das Heizöl zugleich auch Natrium enthält [1], entschlossen wir uns auch zur Bestimmung des Natriums und zugleich auch des Mangans.

Für die Bestimmung des Natrium- und Mangangehaltes kommen bei Aktivierung in einem Kernreaktor grundsätzlich folgende Kernreaktionen in Frage [3]:

Wirkungsquerschnitt (barn)

$^{23}\text{Na} (n, \gamma) ^{24}\text{Na}$	0,525
$^{55}\text{Mn} (n, \gamma) ^{56}\text{Mn}$	13,3

Da die Wirkungsquerschnittswerte der entsprechenden (n, p)- und (n, α)-Reaktionen um ganze Größenordnungen niedriger sind, läßt sich die größte Empfindlichkeit sowohl beim Natrium als auch beim Mangan mit der (n, γ)-Kernreaktion erzielen. Da der Fluß der thermischen Neutronen, die die Kernreaktion (n, γ) auslösen, in den benützten Reaktoren um mindestens eine Größenordnung höher ist als der Fluß der schnellen Neutronen, die die beiden anderen Kernreaktionen liefern, wählten wir zur Bestimmung des Natrium- und des Mangangehaltes die (n, γ)-Reaktion.

Störende Kernreaktionen:

	Wirkungsquerschnitt (barn)
$^{24}\text{Mg} (n, p) ^{24}\text{Na}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
$^{27}\text{Al} (n, \alpha) ^{24}\text{Na}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
$^{56}\text{Fe} (n, p) ^{56}\text{Mn}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$
$^{59}\text{Co} (n, \alpha) ^{56}\text{Mn}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$

Wie aus diesen Wirkungsquerschnittswerten hervorgeht, können die angeführten störenden Kernreaktionen vernachlässigt werden.

Die nuklearen Kennwerte des ^{24}Na sind:

Halbwertszeit	15,4 Stunden
Energie der γ -Strahlung	1,368 und 2,754 MeV.

Die nuklearen Kennwerte des ^{56}Mn lauten:

Halbwertszeit	2,578 Stunden
Energie der γ -Strahlung	0,845 MeV.

Nach der Aktivierung im Kernreaktor nahmen wir die zerstörungsfreie Bestimmung auf gammaspektroskopischem Wege mit einem Vielkanal-Amplitudenanalysator vor, wobei wir bei Natrium die Fläche unter dem 1,368 MeV-Photopeak des entstehenden ^{24}Na , bei Mangan hingegen die Fläche unter dem 0,845-MeV-Photopeak des entstandenen ^{56}Mn durch Vergleich mit bekannten Standards ermittelten.

Zur zerstörungsfreien Bestimmung des Natriumgehaltes von Mineralen und Gesteinen haben — unter Verwendung einer pneumatischen Transportvorrichtung — SCHRÖDER und WINCHESTER ein Verfahren ausgearbeitet [4]. LIGHTOWLERS bestimmte nach einer zerstörungsfreien Methode den Mangan- und den Natriumgehalt natürlicher Diamanten. Der Natriumgehalt der untersuchten Proben schwankte zwischen 0,05 und 0,4 ppm, ihr Mangangehalt zwischen 0,002 und 0,09 ppm [5]. Ein Artikel BUCHANANS über Analysen an verschiedenen, im Reaktor TRIGA aktivierten Stoffen enthält auch eine Tabelle, derzufolge der Natriumgehalt in Erdölproben von 1–10 ml zwischen 0,02 und 0,2 ppm lag [6]. CADDOCK und DETERDING fanden in schweren Heizölen einen Natriumgehalt von mehr als 1 ppm [7]. VEAL untersuchte Rohöle auf ihren Arsengehalt und bestimmte hierbei auf zerstörungsfreiem Wege auch fünf andere Spurenelemente. Die von ihm analysierten Proben wiesen einen Natriumgehalt zwischen 0,24 und 36,2 ppm auf [8]. COLOMBO und Mitarb. haben für die Bestimmung der Verunreinigung von Rohölen und Asphalten durch 11 Spurenelemente (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sb und Au)

ein Analyseverfahren ausgearbeitet, nach dem sie jedoch nur den Vanadiumgehalt auf zerstörungsfreiem Wege ermitteln, während sie den Mangangehalt bereits auf dem Wege der chemischen Trennung und der anschließenden Extraktion mit Hilfe von 8-Hydroxychinolin bestimmten. Auf diese Weise ermittelten sie für den Mangangehalt von Rohölen Werte zwischen 0,013 und 0,023 ppm, für den Mangangehalt der Asphalte solche zwischen 0,26 und 0,44 ppm [9].

Wie aus den nuklearen Kennwerten der entstehenden Radionuklide ersichtlich, bedarf die Bestimmung des Natrium- und des Mangangehaltes zur Erzielung der gewünschten Empfindlichkeit je nach dem gegebenen Neutronenfluß und je nach den Versuchsumständen einer mehr oder weniger längeren Bestrahlung, d. h. die bei Vanadium- und Aluminiumbestimmungen üblichen 10–60 s genügen hier nicht. In den für derartige Bestimmungen bestimmten Kanälen des ungarischen Versuchsreaktors tritt jedoch — besonders seitdem sich im Gefolge seiner Rekonstruktion der Neutronenfluß auf gegenwärtig $> 10^{13}$ n/cm² · s erhöht hat — eine Erhitzung ein, die nicht nur die Bestrahlung der Destillatproben (Benzin, Petroleum, Gasöl) unmöglich macht, sondern bei der gegebenen Temperatur während einer 5 Minuten dauernden Bestrahlung auch die meisten Pakura-Proben (die über 350 °C verbleibenden Rückstände der atmosphärischen Destillation im normgemäßen Engler-Apparat) zum Schmelzen bringt.

Aus diesem Grunde haben wir die Proben in dem vom Institut für Kernchemie der Universität Gent in Betrieb stehenden Versuchsreaktor »Thetis« bestrahlen lassen. Es ist zwar richtig, daß dieser Reaktor — je nach dem benutzten Kanal — nur Neutronenflüsse von $2-9 \cdot 10^{10}$ n/cm² · s hat, doch handelt es sich um einen sog. kalten Reaktor, in dem keine Erhitzung auftritt, so daß die Möglichkeit bestand, die Proben zum Ausgleich des Neutronenflußunterschiedes von mehr als zwei Größenordnungen wesentlich länger bestrahlen zu lassen und so die gewünschte Empfindlichkeit zu erzielen. Bei unseren Bestimmungen arbeiteten wir mit der dem gegenwärtigen Betriebsgang des Reaktors entsprechenden längsten, d. h. mit 6stündiger Bestrahlungsdauer.

In einem genormten Engler-Apparat wurden Rohöle aus Barabásszeg, Kardoskút, Mezőkeresztes, Nagykörös, Nagylengyel, Romaschkino und Szolnok destilliert. Bestimmt wurden der Natrium- und der Mangangehalt der bei einer Destillationstemperatur von über 350 °C verbliebenen Rückstände.

Die festen, kugelförmigen, je 0,2–0,6 g wiegenden Proben wurden in $\varnothing 15 \times 19$ mm große, mit Polyäthylenkappen verschließbare Polystyrolgefäße eingewogen, die wir in eine Probentransportvorrichtung aus Polyamid (»Rabbit«) stellten und über eine pneumatische Fördervorrichtung in den Kanal einführten. Die Bestrahlungsdauer betrug 6 Stunden. Nach der Bestrahlung wurden die Proben aus dem Bestrahlungsgefäß in ein Meßgefäß

gleicher Größe gebracht, womit störende Aktivierungen aus dem Bestrahlungsgefäß und aus der in ihm eingeschlossenen Luft, insbesondere aus dem in dieser enthaltenen Argon vermieden werden sollten.

Das Gammaskpektrum der aktivierten Proben untersuchten wir mit einem 400-Kanal-Amplitudenanalysator Bauart Inter technique SA 40 B bei einer Meßdauer von 1–3 Minuten [Detektor 3" NaJ(Tl)-Kristall]. Aus dem so gewonnenen Gammaskpektrum wurden der Natrium- und der Mangangehalt durch Messung der Flächen unter dem 1,368-MeV-Photopeak für das ^{24}Na bzw. unter dem 0,845-MeV-Photopeak für das ^{56}Mn nach dem Verfahren von COVELL [10] durch Vergleich mit Standards bekannten Natrium- bzw. Mangangehalts ermittelt.

Als Standards ließen wir unter den bei den Proben beobachteten Versuchsbedingungen NaHCO_3 und $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Pulverform bestrahlen. Aus dem bestrahlten Pulver stellten wir jeweils Stammlösungen her. Von diesen benützten wir aliquote Teile unter Einhaltung der gleichen Geometrie, wie sie bei den Proben beachtet wurde, als Vergleichsgrundlagen. Die Proben der Erdölrückstände und die Standards waren hierbei vom Kristall so weit abgestellt, daß geometrische Fehler, die sich aus ihrer etwas abweichenden Gestalt eventuell ergeben konnten, vernachlässigbar klein blieben.

Die Werte des Natrium- bzw. des Mangangehalts der untersuchten Proben sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Natrium- und Mangangehalt der Destillationsrückstände von Rohölen ungarischer und ausländischer Herkunft

Rohöl der Provenienz	Natriumgehalt, ppm	Mangangehalt, ppm
Barabásszeg	22	0,24
Kardoskút	11	0,20
Mezőkeresztes	270	0,28
Nagykörös	130	0,53
Nagylengyel	36	0,23
Romaschkino	37	0,49
Szolnok	57	0,56

Unter den geschilderten Versuchsverhältnissen betrug die Empfindlichkeit der Natriumbestimmung 0,5 ppm, die der Manganbestimmung 0,01 ppm (jeweils auf ~ 1 -g-Proben bezogen). Die Resultate paralleler Bestimmung schwankten jeweils innerhalb eines Bereichs von $\pm 5\%$.

Abb. 1 stellt das charakteristische Gammaskpektrum einer Pakuraprobe mit dem 1,368-MeV-Photopeak für das ^{24}Na und dem 0,845-MeV-Photopeak

für das ^{56}Mn und mit den gleichfalls von uns aufgetragenen Flächen unter den genannten Photopeaks dar, die die Grundlage für die quantitativen Bestimmungen bildeten.

Um ein Bild von der Homogenität des Natriumgehaltes zu erhalten, setzten wir vier verschieden große, d. h. aus 1, 3, 4 und 8 kleinen Kügelchen

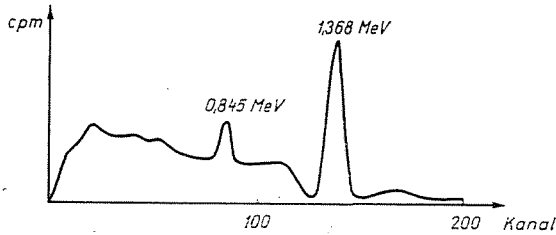


Abb. 1

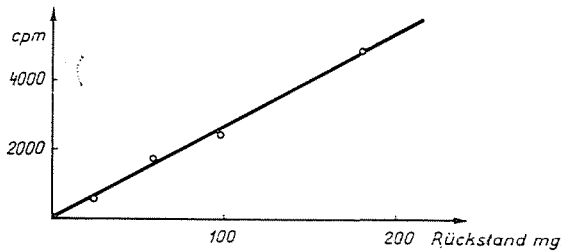


Abb. 2

bestehende Pakuraprobe von Erdöl aus Nagylengyel unter gleichen Umständen der Bestrahlung aus und ermittelten dann die Natriumgehaltswerte auf die beschriebene Art und Weise. Abb. 2 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen den Flächen unter dem Photopeak und dem Gewicht der eingewogenen Probe. Die Abbildung läßt außer der Homogenität des Natriumgehaltes deutlich auch die Reproduzierbarkeit der Messung erkennen.

*

Herrn Prof. Dr. J. Hoste, Direktor des Instituts für Kernchemie an der Rijksuniversiteit Gent, sprechen Verfasser für die Ermöglichung der Versuche, für die wertvollen Ratschläge und für die Unterstützung ihrer Arbeit ihren verbindlichsten Dank aus.

Zusammenfassung

Zur Bestimmung des Natrium- und Manganhaltes der Rückstände aus verschiedenen, in Ungarn zur Verarbeitung gelangenden Erdölen bedienen sich Verfasser der Aktivierungsanalyse mit Beschuß durch Neutronen. Sie haben hierzu ein zerstörungsfreies Verfahren ausgearbeitet. Die Auswertung erfolgte auf Grund der Messung der Flächen unter den Photopeaks von 1,368 MeV bei ^{24}Na bzw. 0,845 MeV bei ^{56}Mn . Nach den Feststellungen der Verfasser ließ sich unter den beschriebenen Versuchsbedingungen bei Natrium eine höchste Empfindlichkeit von 0,5 ppm, bei Mangan eine solche von 0,01—0,02 erzielen.

Literatur

1. VAJTA, L.—PÁLMAI, GY.—SZE BÉNYI, I.—TÓTH, G.: Periodica Polytechnica, Chem. Ing.-Wesen **10**, 269 (1966)
2. VAJTA, L.—PÁLMAI, GY.—SZE BÉNYI, I.—TÓTH, G.: Periodica Polytechnica, Chem. Ing.-Wesen **11**, 175 (1967)
3. LENGYEL, T.—JÁSZ, Á.: Izotóplaboratóriumi zsebkönyv (Handbuch für das Isotopenlaboratorium), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1966, p. 398 (ungarisch)
4. SCHRÖDER, G. L.—WINCHESTER, J. W.: Anal. Chem. **34**, 96 (1962)
5. LIGHTOWLERS, E. C.: Anal. Chem. **35**, 1285 (1963)
6. BUCHANAN, J. D.: Proc. Intern. Conf. on Modern Trends in Act. Anal., Texas 1961, p. 72
7. CADDOCK, B. D.—DETERDING, J. H.: Analyst **90**, 437 (1965)
8. VEAL, D. J.: Anal. Chem. **38**, 1080 (1966)
9. COLOMBO, U. P.—SIRONI, G.—FASOLO, G. B.—MALVANO, R.: Anal. Chem. **36**, 802 (1964)
10. COVELL, D. F.: Anal. Chem. **31**, 1785 (1959)

Dipl. Ing. György PÁLMAI

Prof. Dr. László VAJTA

Dr. Imre SZE BÉNYI

Dr. Géza TÓTH

} Budapest XI., Budafoki út 8, Ungarn