

Xác định hàm lượng selenium trong mẫu sinh học bằng phương pháp trùng phùng gamma - gamma

- **Trương Văn Minh**
Trường Đại Học Đồng Nai
- **Phạm Đình Khang**
- **Nguyễn Xuân Hải**
Viện Nghiên Cứu Hạt Nhân, Đà Lạt
- **Nguyễn An Sơn**
Trường Đại Học Đà Lạt
- **Nguyễn Đắc Châu**
Học Viện hải quân Nha Trang

(Bài nhận ngày 25 tháng 10 năm 2015, nhận đăng ngày 02 tháng 12 năm 2016)

TÓM TẮT

Tại lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt, phương pháp trùng phùng gamma - gamma đã khá thành công trong nghiên cứu số liệu hạt nhân. Bằng phương pháp này, một số phòng thí nghiệm trên thế giới đã thử nghiệm phân tích kích hoạt trên các mẫu địa chất, mẫu sinh học và mẫu môi trường. Trong bài báo này, trình bày kết quả xác

định hàm lượng selenium trong mẫu sinh học bằng phương pháp trùng phùng gamma - gamma. Kết quả cho thấy phương pháp này đã loại bỏ ảnh hưởng của nền phóng xạ Compton khi phân tích selenium và đã cải thiện được tỷ số đỉnh trên phóng xạ 64,2 lần, giới hạn phát hiện 8,9 lần so với phương pháp đo đơn sử dụng một đầu dò.

Từ khóa: phân tích kích hoạt, trùng phùng gamma-gamma, selenium

MỞ ĐẦU

Hiện nay, phương pháp trùng phùng gamma - gamma được ứng dụng chủ yếu trong nghiên cứu số liệu và cấu trúc hạt nhân. Nhờ khả năng giảm nhiễu và chọn lựa các cặp đỉnh gamma nổi bật trong sơ đồ phân rã, nên phương pháp cũng được bắt đầu nghiên cứu ứng dụng trong phân tích kích hoạt (INAA) [1-4]. Một số trung tâm nghiên cứu lớn về phương pháp INAA đã ứng dụng hệ trùng phùng trong phân tích kích hoạt. Đáng chú ý có thể kể đến nhóm nghiên cứu của Y. Hatsukawa [1], nhóm nghiên cứu đã sử dụng hệ đo trùng phùng với 12 đầu dò Ge, kết quả xác định được hàm lượng của 24 nguyên tố trong mẫu chuẩn địa chất của Cục Địa chất Nhật Bản.

Các nghiên cứu khác như nhóm của B.E. Tomlin [3] khi phân tích các đồng vị trong mẫu chuẩn Bovine Liver SRM-1577 bằng phương pháp trùng phùng gamma - gamma, đã chứng tỏ tỉ số đỉnh trên nhiễu tại các đỉnh quan tâm của các đồng vị tăng lên đáng kể so với đo đơn sử dụng một đầu dò.

Trong phân tích kích hoạt đo selenium các mẫu địa chất, sinh học, môi trường bằng phương pháp đo sử dụng hệ một đầu dò bị nhược điểm lớn cản trở quá trình phân tích xác định hàm lượng của selenium là vì các đỉnh gamma của ^{75}Se khi giải thích bị các đỉnh năng lượng của các đồng vị khác can nhiễu, cụ thể:

- Đỉnh năng lượng 121,8 keV bị ảnh hưởng bởi đỉnh 121,1 keV của ^{152}Eu ;

- Đỉnh năng lượng 136,0 keV bị ảnh hưởng bởi đỉnh 136,3 keV của ^{181}Hf ;

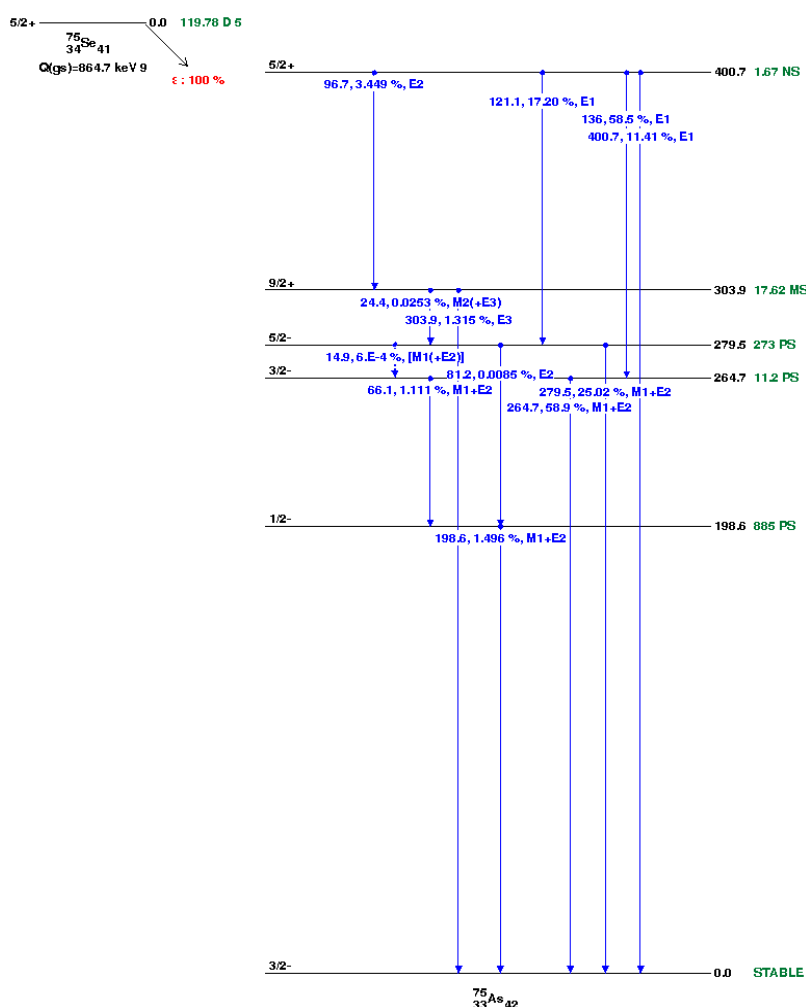
- Đỉnh năng lượng 264,7 keV bị ảnh hưởng bởi đỉnh 264,1 keV của ^{182}Ta ;

- Đỉnh năng lượng 279,5 keV bị ảnh hưởng bởi đỉnh 279,1 keV của ^{203}Hg .

Để giải quyết vấn đề trên, kỹ thuật tách hóa được sử dụng để loại bỏ các đồng vị nhiễu. Vấn đề tách hóa đòi hỏi kỹ thuật, kinh phí và rất phức tạp trong phân tích. Một phương pháp nữa cũng đã thực hiện là đo các đặc trưng của đồng vị sống ngắn $^{77\text{m}}\text{Se}$ (chu kỳ bán rã 17,4 giây), nhưng khi sử dụng đồng vị này đòi hỏi phải có các hệ phân

tích nhanh hoặc phân tích kích hoạt neutron lặp vòng [5-7].

Trong nghiên cứu này, đã sử dụng kỹ thuật đo trùng phùng gamma - gamma ghi theo phương pháp “sự kiện - sự kiện”, xử lý phổ bằng phương pháp cộng biên độ các xung trùng phùng để xác định hàm lượng nguyên tố selenium trong mẫu phân tích. Ở phương pháp này, sử dụng các cặp chuyển dời gamma nối tầng khi giải kích thích của ^{75}Se theo sơ đồ phân rã trình bày ở Hình 1. Phương pháp trùng phùng gamma - gamma đã loại bỏ các đồng vị can nhiễu mà không phải sử dụng biện pháp tách hóa hay sử dụng đồng vị $^{77\text{m}}\text{Se}$.



Hình 1. Sơ đồ phân rã của ^{75}Se

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

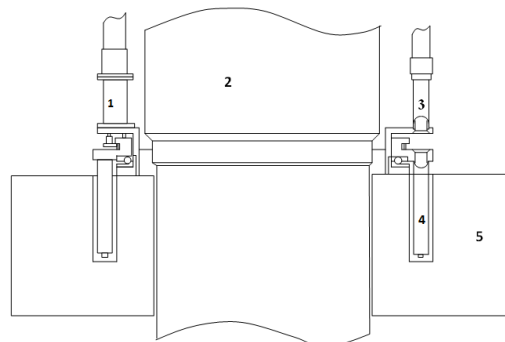
Chuẩn bị mẫu

Mẫu phân tích được sử dụng là mẫu Tuna Fish, IAEA-436, khối lượng 115,8 mg, kí hiệu mẫu: Fi-33h. Mẫu được đựng trong túi nylon sạch hàn kín, kích thước 10 mm × 10 mm. Mẫu



A.

được chiếu tại mâm quay của lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt. Thông lượng neutron tại vị trí chiếu mẫu $\sim 3,76 \times 10^{12}$ n/cm²/s. Hình 2 trình bày hình học bia mẫu và vị trí kênh chiếu tại lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt.



B.

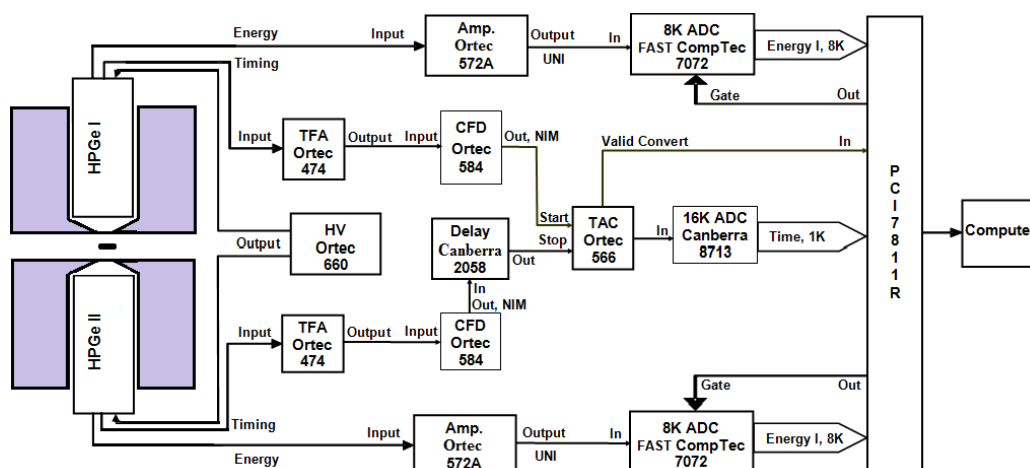
Hình 2. A. Hình dạng và hộp chứa mẫu. B. Sơ đồ mâm quay chiếu xạ tại lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt
(1) Bộ truyền động và vị trí thanh; (2) Giếng hút; (3) Ống đặt và lấy mẫu;
(4) Hốc chiếu xạ; (5) Vành phản xạ graphite.

Mâm quay có chiều cao 30 cm, được đặt ở mặt trên của vành phản xạ graphite, bao gồm rãnh nhôm để chứa các mẫu trong suốt thời gian chiếu xạ. Trên rãnh này có 40 ô giống nhau bằng nhôm, mở ra ở phía trên và đóng lại ở dưới đáy, sử dụng để đặt các hộp đựng mẫu chiếu xạ. Các lỗ này có đường kính 31,75 mm và chiều cao 274 mm. Một hệ thống bao gồm đòn bẩy bằng tay, bộ

phân truyền động và ống nạp thẳng đứng cho phép nạp các hộp chứa mẫu vào bất cứ ô nào từ trên mặt lò phản ứng.

Sơ đồ hệ thực nghiệm

Cấu hình hệ đo trùng phùng sử dụng trong nghiên cứu được mô tả trên Hình 3.



Hình 3. Hệ đo và cách bố trí thí nghiệm

Trong đó: HPGe I và HPGe II là hai đầu dò bán dẫn GMX35, hiệu suất ghi tương đối và độ phân giải tại năng lượng 1332 keV của đầu dò I là 35 % và 1,9 keV; của đầu dò II là 38 % và 1,9 keV.

Mẫu đo được đặt giữa hai đầu dò, song song với mặt của các đầu dò, khoảng cách từ mẫu tới mỗi đầu dò là 4 cm. Các tham số của hệ đo được lựa chọn theo phương pháp trong tài liệu tham khảo [8].

Ở chế độ đo thường, vì hiệu suất ghi lớn, nên mẫu được đo với thời gian 1 giờ. Trong chế độ trùng phùng, hiệu suất ghi thấp, nên mẫu được đo với thời gian 75 giờ. Số liệu lưu trữ theo phương pháp sự kiện – sự kiện nhằm loại bỏ vấn đề trôi kênh với phép đo dài, và xử lý theo phương pháp cộng biên độ các xung trùng phùng.

Xử lý số liệu

Phổ đo trong chế độ đo đơn thông thường, chương trình FitzPeak được sử dụng để xác định diện tích các đỉnh quan tâm trong phổ.

Trong chế độ đo trùng phùng “sự kiện - sự kiện”, để đánh giá tốc độ trùng phùng của một đỉnh quan tâm nào đó với các đỉnh khác, phương pháp chọn phổ gate được sử dụng. Giả sử gọi C1 và C2 là vị trí tương ứng với chân trái và chân phải của đỉnh quan tâm, các sự kiện trùng phùng tương ứng với các sự kiện có biên độ (hoặc năng lượng) ở trong khoảng [C1, C2] được xét. Phổ tương ứng với các sự kiện này sẽ bao gồm cả các sự kiện trùng phùng thực và trùng phùng ngẫu nhiên.

Để đánh giá phông do trùng phùng ngẫu nhiên gây ra trong phổ, phổ phông được chọn bằng kỹ thuật bù trừ với các vùng phông lân cận của đỉnh được sử dụng. Thuật toán sử dụng như sau: giả sử gọi B1 và B2 là vị trí chân trái và chân phải của vùng phông tương ứng với đỉnh, những sự kiện trùng phùng tương ứng với các sự kiện có biên độ hoặc năng lượng nằm trong vùng phông bên trái [B1, C1] và vùng phông bên phải

[C2, B2] sẽ được xem như phổ của các sự kiện do trùng phùng ngẫu nhiên tạo ra. Phổ chưa loại trừ phông sẽ được trừ cho phổ phông, diện tích của một đỉnh trong phổ trùng phùng sẽ được tính bằng cách tổng số đếm của các kênh trong vùng đỉnh với độ tin cậy 2σ .

Tỉ số diện tích đỉnh/phông trong cả hai trường hợp được sử dụng để đánh giá giới hạn phát hiện giữa hai phương pháp. Ngoài ra giới hạn phân tích cũng được đánh giá theo công thức sau [9]:

$$C_{DL} = \frac{3,29C \sqrt{1 + \frac{\eta_p}{\eta_B}}}{\sqrt{\left(\frac{P}{B}\right)\left(\frac{P}{t}\right)t}} \quad (1)$$

trong đó:

C_{DL} là giới hạn đo tính theo đơn vị hàm lượng (ppm);

C là hàm lượng của đồng vị quan tâm trong mẫu phân tích (ppm);

P là diện tích đỉnh phổ (số đếm);

B là diện tích nền phông dưới đỉnh (số đếm);

T là thời gian đo mẫu (giờ);

η_p và η_B là hằng số.

Hàm lượng của selenium trong mẫu (ở chế độ đo đơn và đo trùng phùng) được xác định bằng công thức sau:

$$\rho = \frac{\left(\frac{N_p/t_c}{W \times D \times C}\right)_a}{\left(\frac{N_p/t_c}{W \times \rho \times D \times C}\right)_s} \quad (2)$$

trong đó:

ρ là hàm lượng của nguyên tố cần phân tích;

N_p là số đếm đỉnh của đồng vị quan tâm trong mẫu chuẩn và mẫu phân tích;

W là khối lượng mẫu phân tích (g);

W là khối lượng nguyên tố quan tâm trong mẫu chuẩn = hàm lượng $\times$ khối lượng mẫu chuẩn (g);

D là hệ số số rã = $\exp(-\lambda t_d)$, t_d là thời gian phân rã;

C là hệ số đo = $[1 - \exp(-\lambda t_c)]/(\lambda t_c)$;

Kí hiệu: a chỉ mẫu phân tích và s chỉ mẫu chuẩn.

Áp dụng công thức truyền sai số, có công thức tính sai số tương đối như sau:

$$\sigma_{\rho}^2 = \rho^2 \left[\left(\frac{\sigma_{N_a}}{N_a} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{N_s}}{N_s} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{w_s}}{w_s} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{w_a}}{w_a} \right)^2 \right] \quad (3)$$

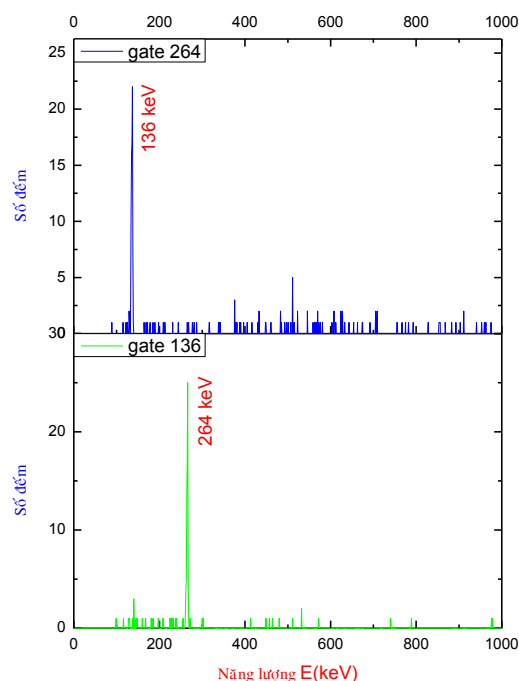
Với ^{75}Se , các cặp đỉnh 121 keV - 279 keV và 136 keV - 264 keV là những cặp gamma nổi bật có cường độ lớn. Căn cứ vào các phân tích sơ đồ phân rã của các hạt nhân ^{75}Se , cặp đỉnh gamma 136 keV-264 keV phát nổi bật có cường độ lớn nhất, do đó sử dụng cặp này cho kết quả tốt nhất.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Mẫu sau khi chuẩn bị được đặt trong container nhôm và kích hoạt neutron tại mâm quay của lò phản ứng Hạt nhân Đà Lạt trong thời gian 10 giờ. Mẫu sau khi chiếu được để rã với thời gian 60 ngày. Sau đó mẫu được đo trên hệ phổ kế trùng phùng gamma - gamma ghi theo phương pháp sự kiện - sự kiện; đồng thời cũng sử dụng mẫu này để đo trên hệ một đầu dò để so sánh, đối chiếu.

Ở chế độ đo trùng phùng, cặp đỉnh năng lượng được chọn làm gate là 136 keV–264 keV để loại bỏ ảnh hưởng của nền phóng lên kết quả phân tích selenium trong mẫu này. Kết quả của

phép đo trùng phùng được trình bày trong Bảng 1 và Hình 4.



Hình 4. Phổ gate trong chế độ đo trùng phùng

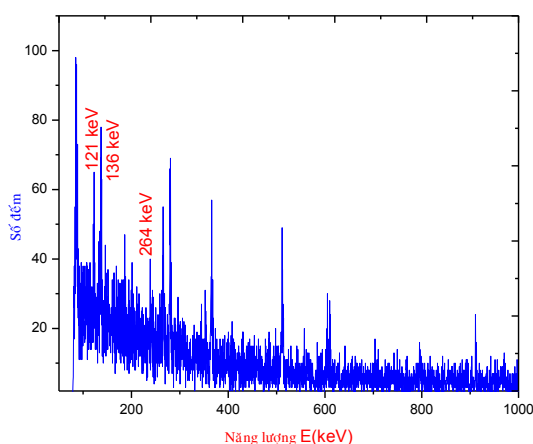
Bảng 1. Số liệu Se trong mẫu Tuna fish đo trùng phùng

Năng lượng gate (keV)	Đỉnh quan tâm (keV)	Diện tích đỉnh	Diện tích phổ	Tỷ số đỉnh trên phổ	Giới hạn phát hiện (ppm)
264	136	75 (1)	3	25	0,13
136	264	77 (1)	1	77	0,07

Ở chế độ đo đơn sử dụng một đầu dò, được tiến hành đo trên toàn dải năng lượng của ^{75}Se . Bảng 2, Hình 5 trình bày một số kết quả thu được.

Bảng 2. Số liệu selenium trong mẫu Tuna Fish đo đơn sử dụng một đầu dò

Đỉnh quan tâm (keV)	Diện tích đỉnh	Diện tích tích phòng	Tỷ số đỉnh trên phòng	Giới hạn phát hiện (ppm)
136	126 (35)	149	0,85	0,74
264	164 (21)	137	1,2	0,62



Hình 3. Phổ đo đơn sử dụng một đầu dò

Kết quả đo đơn và đo trùng phùng của mẫu Tuna Fish cho thấy:

- Ở phương pháp đo trùng phùng, kết quả không còn ảnh hưởng của nền Compton từ các đỉnh gamma năng lượng cao lên các đỉnh năng lượng thấp. Tỷ số đỉnh trên phòng đã được cải thiện đáng kể, cụ thể là: đối với đỉnh 136 keV là 29,4 lần và đối với đỉnh 264 keV là 64,2 lần. Giới hạn phát hiện đã cải thiện 5,7 lần đối với đỉnh 136 keV và 8,9 lần đối với đỉnh 264 keV.

- Ở phương pháp đo đơn sử dụng một đầu dò, ảnh hưởng nền Compton liên tục của tán xạ Compton lên các đỉnh có cường độ phát thấp. Kết quả cho thấy tỷ số đỉnh trên phòng thấp (~1). Về mặt thực nghiệm vật lý hạt nhân, điều kiện tối thiểu tỷ số

số đếm giữa đỉnh quang điện – vùng Compton dưới đỉnh phải > 3 lần thì độ tin cậy mới có ý nghĩa thực tiễn. Do vậy, với kết quả trình bày ở Bảng 2 trong trường hợp đo đơn sử dụng một đầu dò trong thực nghiệm này phòng rất cao, nên nếu dùng để xác định định lượng của selenium trong mẫu phân tích thì sai số sẽ rất lớn và ý nghĩa sẽ không cao.

Từ kết quả đo phổ gamma cho hai trường hợp đo trùng phùng và đo đơn sử dụng một đầu dò, hàm lượng của selenium trong mẫu được trình bày ở Bảng 3. Kết quả phân tích định lượng bằng phương pháp trùng phùng gamma – gamma khá phù hợp so với chứng nhận trong mẫu chuẩn [10] và sai số nhỏ trong khi đó giá trị trong đo đơn có sai số rất lớn.

Bảng 3. Hàm lượng Se trong mẫu

Năng lượng (keV)	Hàm lượng (mg/kg)		
	Đo đơn	Đo trùng phùng	Chứng nhận [10]
264 (keV)	$4,67 \pm 1,27$	$4,65 \pm 0,49$	$4,63 \pm 0,48$

KẾT LUẬN

Kỹ thuật đo trùng phùng gamma – gamma cho thấy khả năng ứng dụng tốt ở một số trường hợp trong phân tích INAA do khả năng tách phân bố khối phổ thu nhận bằng phản ứng và chương trình xử lý. Kỹ thuật này đã loại bỏ được sự ảnh hưởng của nền Compton và chồng chập đỉnh gamma vào việc xác định selenium. Kết quả cho thấy phương pháp trùng phùng gamma – gamma ứng dụng thành công trong các trường hợp phân tích định tính và định lượng của các nguyên tố có trong mẫu bị ảnh hưởng can nhiễu từ các đồng vị khác, hoặc từ các đỉnh năng lượng của chính nó. Ưu điểm của phương pháp đã tách bóc được thành phần nền liên tục của tán xạ Compton cũng như do chồng chập các đỉnh năng lượng có cường độ phát lớn. Đây là hướng

giải quyết cho bài toán phân tích kích hoạt không phải sử dụng phương pháp tách hóa hay phương pháp vòng lặp. Ưu điểm nữa của phương pháp là cho độ nhạy cao.

Nghiên cứu này bước đầu cho thấy khả năng ứng dụng của hệ phổ kế trùng phùng gamma - gamma trong phân tích kích hoạt tại lò phản ứng Hạt nhân Đà Lạt. Tuy nhiên, cũng trong nghiên cứu này cho thấy, hạn chế chính khi phân tích kích hoạt bằng đo trùng phùng gamma - gamma

là hiệu suất ghi thấp. Do đó, để có cùng mức sai số thống kê như nhau thì thời gian đo với trùng phùng gamma - gamma phải rất dài so với đo đơn thông thường.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn đến Ban lãnh đạo Viện nghiên cứu Hạt nhân, Ban lãnh đạo Phòng Vật lý điện tử đã tạo điều kiện cho nhóm được tiến hành thực nghiệm trên hệ phổ kế trùng phùng gamma - gamma tại kênh thực nghiệm số 3 của lò phản ứng Hạt nhân Đà Lạt.

Determination of the selenium content in biological samples by gamma - gamma coincidence method

- **Truong Van Minh**
Đồng Nai Univesity
- **Pham Dinh Khang**
- **Nguyen Xuan Hai**
Đà Lạt Nuclear research Institute
- **Nguyen An Son**
Đà Lạt Univesity
- **Nguyen Dac Chau**
Nha Trang Naval Academy

ABSTRACT

At Dalat nuclear research reactor, the gamma - gamma coincidence method is efficiently used in data nuclear research direction. By this method, some laboratories in the world test neutron activation analysis of geological, biological and environmental samples. In this paper, we present the determination of the selenium content in biological sample by gamma

- gamma coincidence method. The results showed that the compton scattering was suppressed. The ratio of peak counts/back was improved up to 64.2 times. The detection limit for selenium in biological sample was enhanced to 8.9 times to compare to the method one detector system.

Keywords: Neutron activation analysis, gamma - gamma coincidence, selenium

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Y. Hatsukawa et al, Application of multiparameter coincidence spectrometry using a Ge detectors array to neutron activation analysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 482, 328–333 (2002).
- [2]. M. Oshima et al, Development of a New method of neutron activation analysis with multiple gamma-ray detection – A high-

- sensitivity and non-destructive trace element analysis, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2, 1369–1371 (2002).
- [3]. B.E. Tomlin, R. Zeisler, R.M. Lindstrom, Gamma-gamma coincidence spectrometer for instrumental neutron-activation analysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 589, 243–249 (2008).
- [4]. S. Horne, S. Landsberger, selenium and mercury determination in biological samples using gamma–gamma coincidence and Compton suppression, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 291, 49–53 (2012).
- [5]. Mc Dowell, Determination of selenium in individual food items using the short-lived nuclide ^{77}mSe , *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 110, 519–529 (1987).
- [6]. H. Zhang, Cyclic neutron activation analysis for determination of selenium in food samples using ^{77}mSe , *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 281, 23–26 (2009).
- [7]. W. Zhang, Determination of selenium in foods by pseudo-cyclic neutron activation and anti-coincidence gamma-ray spectrometry, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 282, 139–143 (2009).
- [8]. P.D. Khang, V.H. Tan, N.X. Hai, N.N. Dien, Gamma-gamma coincidence spectrometer setup for neutron activation analysis and nuclear structure studies, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 634, 47–51 (2011).
- [9]. D.A. Gedcke, How counting statistics controls detection limits and peak precision, AN59 Application Note, ORTEC.
- [10]. IAEA, Trace elements and methylmercury in tuna fish flesh homogenate 2006, Reference Material® IAEA 436.