

XÁC ĐỊNH URAN VÀ THORI TRONG ĐẤT BẰNG PHƯƠNG PHÁP KHỐI PHỔ ICP-MS

Đến tòa soạn 9 - 11 - 2015

Nguyễn Ngọc Tuấn

Viện Nghiên cứu hạt nhân, Đà Lạt

Huỳnh Phương Thảo

Khoa Hóa học, trường Đại học Đà Lạt

Trần Quang Hiếu

Trường Đại học Công nghệ Sài Gòn

SUMMARY

DETERMINATION OF URAN AND THORI IN SOIL BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (ICP-MS)

In this article, the procedure for analyzing U and Th in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry ICP-MS has been studied. In which, the investigation of optimal conditions of instrument, digestion process and evaluating the quality of the procedure by analyzing standard sample Soil-7 of IAEA were carried out. The concentrations of U and Th in soil samples of Da Lat city were determined by applying this procedure. The analytical result showed that the concentrations of Th are higher than the concentrations of U in all soil samples of Da Lat city and the ratio of $^{235}\text{U}/\text{U}_{\text{Total}}$ is about 0,7%.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Uran và thori là hai nguyên tố phóng xạ tự nhiên có nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực khoa học và công nghệ; đặc biệt là trong lĩnh vực công nghệ hạt nhân. Chúng là nguồn nhiên liệu chính trong các lò phản ứng nghiên cứu cũng

như trong các lò năng lượng của các nhà máy điện hạt nhân. Ngoài ra, uran và thori còn được sử dụng rất nhiều trong các ngành công nghiệp khác như công nghiệp quốc phòng, điện tử viễn thông, v.v... [1]

Hàm lượng U và Th trong đất được xác định bằng nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp trắc quang, phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), phương pháp phân tích kích hoạt neutron (NAA), phương pháp quang phổ phát xạ plasma (ICP-AES), phương pháp quang phổ plasma ghép nối khối phổ (ICP-MS),... Tuy nhiên, ICP-MS thể hiện tính ưu việt hơn các phương pháp khác về khả năng phân tích nhanh và phát hiện với nồng độ thấp (ppt). Phương pháp này đã được ứng dụng ở nhiều nơi trên thế giới trong việc xác định hàm lượng các đồng vị phóng xạ và kim loại nặng độc trong môi trường đất, nước, không khí...[2]

Trong bài báo này, chúng tôi công bố các kết quả nghiên cứu, xây dựng quy trình phân tích uran và thori trong mẫu đất bằng phương pháp ICP-MS; áp dụng quy trình để phân tích một số mẫu đất thuộc khu vực thành phố Đà Lạt.

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Thiết bị, dụng cụ

- Máy ICP-MS NexION 300X Perkin Elmer, phần mềm điều khiển và xử lý phổ NexION 300X version 1.5.
- Cân phân tích độ có độ nhạy 10^{-5} g của hãng Satorius, Cộng hòa Liên bang Đức.

- Bếp điện loại Fisher Science, Cộng hòa Liên bang Đức.

- Hệ xử lý mẫu bằng lò vi sóng Speedwave Four, cộng hòa Liên bang Đức.

- Các dụng cụ thủy tinh: bình định mức, ống đong, phễu lọc, pipet, micropipet, cốc của Cộng hòa Liên bang Đức.

- Chén platin dung tích 50 ml.

2.2 Hóa chất

- Khí argon có độ tinh khiết cao (99,999 %-99,9995 %); khí heli 99,9995 %.

- Nước cất hai lần được qua cột trao đổi ion.

- Các hóa chất sử dụng trong thí nghiệm đều đảm bảo độ tinh khiết phân tích (P.A); cụ thể là:

- Các axit HNO_3 68%, HF 40%, HClO_4 70-72%, H_3PO_4 85% của hãng Merk. Đức
- ThO_2 ; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; NaF ; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; KNO_3 của hãng Merk, Đức.

- Mẫu chuẩn soil-7 của Cơ quan Năng lượng nguyên tử quốc tế (IAEA).

2.3 Các thông số tối ưu của thiết bị.

Dựa trên các thông số kỹ thuật được chỉ ra trong catalog của thiết bị và kiểm tra, vận hành thực tế, các điều kiện tối ưu được đưa ra trong bảng 1.

Bảng 1. Một số điều kiện tối ưu của thiết bị

Tốc độ dòng khí mang mẫu (Nebulizer gas flow)	0,85 lít/phút
Tốc độ dòng khí phụ trợ (Auxiliary gas flow)	1,4 lít/phút
Tốc độ dòng khí plasma (plasma gas flow)	11 lít/phút
Công suất phát tần số radio (Radio Frequency Power – RFP)	1150W

2.4 Thu thập và xử lý mẫu phân tích

Mẫu đất được thu thập tại các khu vực: Thái Phiên (TP), Tùng Lâm (TL), Vạn Thành (VT) và Xuân Trường (XT). Đây là các khu vực chuyên canh rau, hoa và cà phê tại Đà Lạt. Các mẫu đất thuộc nhóm đất feralit đỏ vàng là nhóm đất chiếm trên 90% diện tích đất toàn thành phố.

Mẫu đất được đưa về phòng thí nghiệm, để khô không khí, loại bỏ các tạp chất như rễ, lá cây, đá, sỏi...sau đó nghiền mịn, rây qua rây có kích thước 1mm; sấy khô ở 105⁰C cho đến khối lượng không đổi. Cho mẫu vào lọ polyetylen (PE), đậy nắp, bảo quản nơi thoáng mát. Cân 0,25g mẫu cho vào chén sứ và nung ở 550⁰C trong 10 giờ (tro hóa hữu cơ). Để nguội mẫu, chuyển định lượng mẫu vào chén teflon dung tích 100 ml, cho vào mẫu 5mL HF, 5mL HNO₃ đặc, chuyển chén teflon vào bình chứa mẫu trong lò vi sóng, vặn chặt bình. Hòa tan mẫu trên hệ phá mẫu bằng lò vi sóng Speedwave Four theo chương trình cho mẫu đất. Sau khi kết thúc, mẫu được chuyển sang chén platin. Tiến hành cô cạn dung dịch mẫu trên bếp điện ở nhiệt độ 300⁰C cho đến trạng thái muối ẩm. Thêm 2mL HF, 5mL HNO₃ đặc vào chén, tiếp tục cô cạn đến trạng thái

muối ẩm. Thêm vào chén 5 ml HNO₃ và 2ml NaF 0.05M và tiếp tục cô cạn đến trạng thái muối ẩm một lần nữa, hòa tan muối ẩm bằng 10ml HNO₃ 1M, lọc trên giấy lọc băng xanh, định mức thành 25 ml bằng HNO₃ 0,5 M. Tiến hành xác định U và Th trên máy ICP-MS [3, 4, 5].

2.5 Khảo sát ảnh hưởng của nền mẫu đến phép đo U và Th bằng phương pháp ICP-MS

Các ion Fe, Ca, Mg, Al, K thường có hàm lượng lớn trong đất. Các nguyên tố này có thể ảnh hưởng đến quy trình phân tích U và Th. Để khảo sát ảnh hưởng của các nguyên tố trên, tiến hành các bước như sau: Sử dụng 6 bình tam giác có dung tích 150mL được đánh số theo thứ tự từ 1 đến 6, các bình đều chứa 100mL dung dịch; trong đó U, Th có nồng độ 10 ppb, hàm lượng nguyên tố Fe (bình 1) Ca (bình 2), Mg (bình 3), Al (bình 5), K (bình 5) khoảng 3000ppm (gấp 300.000 lần so với hàm lượng của U và Th). Bình số 6 chứa đồng thời 5 nguyên tố. Kết quả xác định U, Th được đưa ra trong bảng 2.

Bảng 2: Kết quả xác định U và Th khi có mặt Fe, Ca, Mg, Al, K

Nguyên tố thêm vào mẫu	Nguyên tố cần xác định	Hàm lượng (ppb)	Hàm lượng xác định được (ppb)	Độ lệch tương đối (%)
Khi thêm Fe 3000ppm	U	10	10,65	6,5
	Th	10	10,58	5,8

Nguyên tố thêm vào mẫu	Nguyên tố cần xác định	Hàm lượng (ppb)	Hàm lượng xác định được (ppb)	Độ lệch tương đối (%)
Khi thêm Ca 3000ppm	U	10	10,46	4,6
	Th	10	9,44	-5,6
Khi thêm Mg 3000ppm	U	10	9,81	-1,9
	Th	10	10,18	1,8
Khi thêm Al 3000ppm	U	10	9,63	-3,7
	Th	10	9,72	-2,8
Khi thêm K 3000ppm	U	10	10,31	3,1
	Th	10	10,63	6,3
Khi thêm đồng thời Fe, Ca, Mg, Al và K 3000ppm	U	10	10,48	4,8
	Th	10	9,47	-5,3

Kết quả phân tích nhận được cho thấy các nguyên tố Fe, Ca, Mg, Al, K hầu như không có ảnh hưởng đến kết quả xác định U và Th.

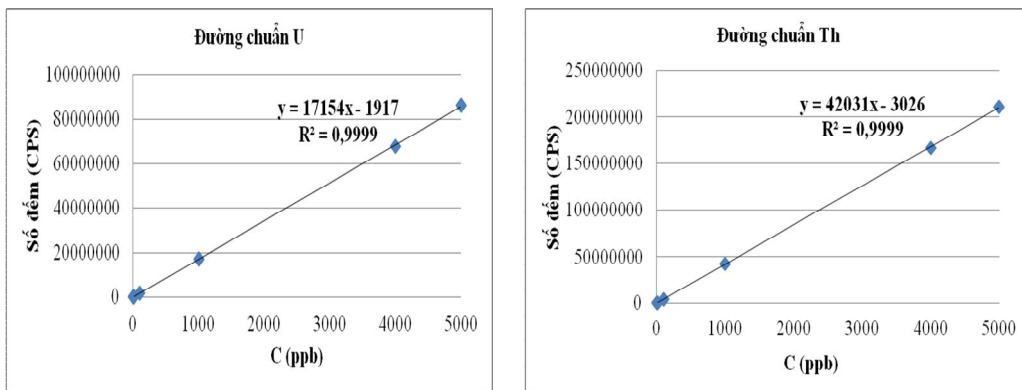
2.6 Xây dựng đường chuẩn

Trong phương pháp ICP-MS, tín hiệu của phép đo (CPS) có thể thay đổi trong khoảng giá trị rất lớn (từ vài CPS đến bão hoà 4.10^9 CPS) nên khoảng tuyến tính của phép đo rất rộng (từ vài ppt đến vài chục hay vài trăm ppm). Do đó, đối với phép đo ICP-MS người ta thường không chú ý nhiều đến khoảng tuyến tính. Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi không nghiên cứu đến khoảng tuyến tính mà chỉ xây dựng đường chuẩn của các nguyên tố và sử dụng đường chuẩn

để phân tích nếu hệ số tương quan $R > 0,993$.

Mặc dù giới hạn định lượng là ppt nhưng căn cứ vào hàm lượng thực tế của U và Th trong đất cũng như trong các đối tượng môi trường, thường $\geq 1\text{ppm}$ nên chúng tôi đã chuẩn bị các dung dịch chuẩn có nồng độ 0,5ppb, 10ppb, 100ppb, 1000ppb, 4000ppb và 5000ppb trong môi trường HNO_3 0,5N để tiến hành xây dựng đường chuẩn.

Các thông số máy đo được chọn như bảng 1, tiến hành đo với các mẫu chuẩn, kết quả được biểu diễn trong hình 1.



Hình 1. Đường chuẩn U và Th

Các đường chuẩn trên đều có hệ số tương quan R lớn gần bằng 1 và có hướng cắt qua gốc tọa độ, chứng tỏ phương pháp không mắc sai số hệ thống, các đường chuẩn có khoảng tuyến tính rộng.

3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

3.1 Kết quả phân tích mẫu chuẩn soil-7 của IAEA

Mẫu soil-7 của IAEA được xử lý hoàn toàn giống như với mẫu đất ở trên. Tiến hành đo bằng hai chế độ chạy Standard và KED. Các kết quả phân tích mẫu chuẩn được đưa ra trong bảng 3.

Bảng 3. Kết quả phân tích mẫu chuẩn soil-7

Chỉ tiêu phân tích	Standard mode			KED		
	Kết quả phân tích (n=3)	Giá trị được công nhận	Độ lệch tương đối (%)	Kết quả phân tích (n=3)	Giá trị được công nhận	Độ lệch tương đối (%)
U tổng	$2,1 \pm 0,5$	$2,6 \pm 0,5$	-19,2%	$2,5 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,5$	-3,8%
^{235}U	$0,016 \pm 0,002$	-	-	$0,019 \pm 0,001$	-	-
^{238}U	$2,08 \pm 0,02$	-	-	$2,48 \pm 0,01$	-	-
$^{235}\text{U}/\text{Utổng}$	0.0076	-	-	0.0076	-	-
Th	$10,5 \pm 0,8$	$8,2 \pm 1,1$	28,0%	$8,3 \pm 0,2$	$8,2 \pm 1,1$	2,4%

Từ các kết quả phân tích mẫu chuẩn bằng phương pháp ICP-MS qua hai chế độ Standard và KED cho thấy: kết quả thu được khi chạy chế độ Standard có sai số từ 19% đến 28% so với giá trị được công

nhận. Với chế độ đo KED có độ chính xác tốt hơn sai số chỉ dưới 4%. Do vậy, khi phân tích đồng thời U và Th trong mẫu đất, để đảm bảo độ chính xác cao, chúng tôi chọn chạy theo chế độ KED.

3.2 Kết quả phân tích U, Th trong các mẫu đất

Tiến hành xử lý mẫu đất như mục 2.4; sau đó tiến phân tích hàm lượng U, Th

trên hệ ICP-MS, chạy chế độ KED. Kết quả được trình bày ở bảng 4 và bảng 5.

Bảng 4. Kết quả phân tích U, Th trong các mẫu đất khu vực Đà Lạt

Ký hiệu mẫu	U tổng (ppm)	Th (ppm)	Ký hiệu mẫu	U tổng (ppm)	Th (ppm)
TP1	2,11	5,00	VT1	2,04	4,84
TP2	2,04	5,16	VT2	2,00	5,02
TP3	2,09	5,10	VT3	1,99	4,87
TP4	1,99	4,99	VT4	2,02	5,05
TP5	2,09	4,96	VT5	2,10	5,02
TP6	2,10	5,01	VT6	1,99	4,65
TP7	2,05	5,05	VT7	1,99	4,90
TP8	1,98	4,98	VT8	2,04	5,12
TP9	1,98	4,87	VT9	2,10	5,18
TP10	1,99	5,00	VT10	2,00	5,01
TL1	2,03	4,85	XT1	1,96	4,74
TL2	2,01	5,11	XT2	2,02	5,10
TL3	2,10	5,12	XT3	1,99	4,88
TL4	2,02	5,02	XT4	1,96	4,81
TL5	2,01	4,78	XT5	2,01	4,79
TL6	1,99	4,77	XT6	1,99	4,78
TL7	2,00	4,95	XT7	2,00	4,93
TL8	1,98	5,02	XT8	2,00	5,02
TL9	1,99	4,93	XT9	1,99	4,95
TL10	2,01	5,02	XT10	2,00	5,02

Nhận xét:

- Hàm lượng U và Th trong các mẫu đất thu thập tại một số khu vực của thành phố Đà Lạt dao động không nhiều; đối với U từ 1,96-2,10; Th từ 4,65-5,18.

- Hàm lượng U và Th trong các mẫu đất tại thành phố Đà Lạt nằm ở mức trung bình so với hàm lượng U và Th trên thế giới [6].

Bảng 5. Tỷ lệ $^{235}\text{U}/\text{U}$ tổng số trong một số mẫu đất tại Đà Lạt

Ký hiệu mẫu	U tổng (ppm)	^{235}U (ppm)	^{238}U (ppm)	$^{235}\text{U}/\text{U}$ tổng
TP1	2,106	0,016	2,090	0,0076
TP2	2,037	0,015	2,022	0,0074
TP3	2,092	0,016	2,076	0,0076
TP4	1,994	0,015	1,979	0,0075
TP5	2,089	0,016	2,073	0,0077
TP6	2,102	0,016	2,086	0,0076
TP7	2,053	0,015	2,038	0,0073
TP8	1,985	0,015	1,970	0,0076
TP9	1,978	0,015	1,963	0,0076
TP10	1,997	0,015	1,982	0,0075

Tỉ lệ đồng vị $^{235}\text{U}/\text{U}$ tổng số trong các mẫu đất tại thành phố Đà Lạt phù hợp với tỉ lệ $^{235}\text{U}/\text{U}$ tổng số trong tự nhiên; khoảng 0,7%.

4. KẾT LUẬN

- Kết quả phân tích mẫu chuẩn quốc tế soil-7 bằng phương pháp ICP-MS cho phép kết luận: Khi xác định U, Th trong mẫu đất thu thập với quy trình phá mẫu đã nêu ở trên và các điều kiện tối ưu của chế độ KED cho độ chính xác cao, có thể áp dụng quy trình phân tích này để xác định U, Th trong các mẫu đất khác nhau.

- Hàm lượng U và Th trong các mẫu đất được thu thập tại một số khu vực của thành phố Đà Lạt không khác nhau nhiều. Hàm lượng Th cao hơn U từ 2-3 lần. và ở mức trung bình về hàm lượng hai nguyên tố này trong các loại đất của thế giới.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. E.K. Lam, J.W. Rowson, E. Özberk (2010), *Uranium 2010 The Future is U, Proceedings of the 3rd international conference on uranium 40th annual Hydrometallurgy meeting august 15-18, Saskatoon, Saskatchewan, Canada.*

[2]. Keith A. Smith, Malcolm S. Cresse (2004), *Soil and Environmental Analysis*, 53-54, Marcel Dekker INC.

[3]. Maria Csuros, Csaba Csuros (2002), *Environmental Sampling and Analysis for Metals*, 228-231, Lewis Publishers.

[4]. D. Brynn Hibbert, J. Justin Gooding (2006), *Data Analysis for Chemistry*, 99-115, Oxford University Press.

[5]. M. Bettinelli, G. M. Beone, S. Spezia and C. Baffi (2010), “*Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis*”, *Analytica Chimica Acta*, 424 (2), p. 289-296.

[6]. Michalis Tzortzis, Haralabos Tsertos (2004), “*Determination of thorium, uranium, and potassium elemental concentrations in surface soils in Cyprus*” *J. Environ Radioact*, 77, 325-338.