

SỬ DỤNG SỢI ACRYLIC NHUỘM MANGAN ĐỂ LÀM GIÀU CÁC ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ RADI TRONG NƯỚC BIỂN

Đến tòa soạn 9-11-2016

**Nguyễn Thị Hương Lan, Lê Xuân Thắng, Phan Sơn Hải,
Phan Quang Trung, Nguyễn Minh Đạo, Võ Thị Mộng Thắm**
Viện Nghiên cứu hạt nhân (Đà Lạt)

SUMMARY

PRECONCENTRATION OF RADIUM ISOTOPES IN SEA WATER USING MANGANESE IMPREGNATED ACRYLIC FIBER

Manganese-impregnated acrylic fiber produced at Dalat Nuclear Research Institute is able to adsorb radium isotopes in sea water with high efficiency. One gram of this fiber can collect 100% of radium in 8 liters of sea water and more than 96% of radium in 10 liters of sea water. This manganese-impregnated acrylic fiber has been used to concentrate ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra and ^{228}Ra in sea water for further determination of radium isotopes which are tracers for studying resident time and diffusion coefficient of coastal water.

1. MỞ ĐẦU

Việc sử dụng các đồng vị phóng xạ làm chỉ thị để nghiên cứu các quá trình diễn ra trong môi trường như xói mòn, rửa trôi đất bề mặt, vận chuyển và tích tụ trầm tích, phát tán chất ô nhiễm theo nước mặt, nước ngầm, v.v... đã và đang được ứng dụng rộng rãi tại nhiều quốc gia trên thế giới. Trong thời gian gần đây, các đồng vị radi tự nhiên đã được sử dụng rất hiệu quả để nghiên cứu thời gian lưu của nước biển ven bờ, quỹ đạo vận chuyển của khối nước biển ven bờ, sự pha trộn theo chiều đứng và chiều ngang của nước gần bờ với nước đại dương, tốc độ bổ cấp nước ngầm vào

vùng biển gần bờ, quá trình pha trộn của nước ngầm với nước biển, v.v... (Beek P. van et al.,; Rapaglia J. et al., 2010; Gu H. et al., 2012).

Tuỳ theo cách thu góp, nhiều phương pháp đã được dùng để làm giàu sơ bộ radi cho mục đích phân tích các đồng vị này tại phòng thí nghiệm (NT. Ngô và nnk., 2001; Bourquin et al., 2008). Kỹ thuật phân tích mới được phát triển gần đây cho phép xác định khá nhanh và dễ dàng hai đồng vị radi sống ngắn dựa trên hệ đếm anpha trùng phùng chậm (Moore W.S., 2008). Trong kỹ thuật này, các đồng vị radi được làm giàu trên sợi acrylic tẩm mangan và sau đó ^{223}Ra

và ^{224}Ra được phân tích trên hệ đếm trùng phùng chậm thông qua các đồng vị xạ khí radon. Kỹ thuật làm giàu radi trên sợi acrylic đã được nhiều tác giả nước ngoài nghiên cứu, trong đó hiệu suất cố định radi trên sợi mangan lên tới 100% (Moore et al., 1985).

Trong công trình này, chúng tôi công bố kết quả nghiên cứu chế tạo sợi mangan từ các loại sợi acrylic thương mại trên thị trường để làm giàu radi trong nước biển, phục vụ mục tiêu nghiên cứu thời gian lưu của nước biển ven bờ dùng các đồng vị phóng xạ radi làm chỉ thị.

2. THIẾT BỊ, DỤNG CỤ VÀ HÓA CHẤT

2.1. Thiết bị và dụng cụ

+ Thiết bị:

- Hệ phổ kế gamma phòng thấp: Dùng detector bán dẫn HPGe30/19; độ phân giải 1,87 keV tại 1332,5 keV của ^{60}Co ; hiệu suất tương đối 30%; phổ tích phân (100 keV ÷ 2000 keV) là 1,86 xung/giây.

- Hệ đo alpha trùng phùng chậm: Được chế tạo tại Viện Nghiên cứu hạt nhân; đầu dò nhạy α dùng chất nhấp nháy ZnS(Ag); thể tích buồng đo 1,6 lít; ống nhân quang loại R877 của Hamamatsu; hiệu suất ghi 25%.

- Bơm định lượng: Loại Masterflex I/P của Cole-Parmer; tốc độ bơm điều chỉnh được trong dải từ 0,4 L/phút đến 17 L/phút.

- Tủ sấy: Model DHG-9101, Trung Quốc; dải nhiệt độ 50 – 200°C ($\pm 1^\circ\text{C}$).

- Bể ủ nhiệt: Hãng SHEL LAB – USA, hoạt động từ nhiệt độ môi trường đến 100°C ($\pm 1^\circ\text{C}$)

- Cân phân tích: Cân 5 số Model DV215CD của OHAUS – USA (độ chính xác 0,01 mg).

+ Dụng cụ:

- Cốc thủy tinh, pipet, micropipet các loại của Cộng hòa liên bang Đức

- Bình định mức 50 mL, 100mL của Trung Quốc

- Catridge chứa sợi acrylic tấm mangan dioxit: Đường kính 3,5cm, dài 30cm; chứa được 50g sợi.

2.2. Hóa chất

- Dung dịch chuẩn ^{133}Ba có hoạt độ riêng là 44,879 Bq/g của ANSTO, Australia.

- KMnO_4 tinh thể loại P.A. của hãng Merck; Từ muối này sẽ điều chế dung dịch KMnO_4 0.3M.

- Sợi acrylic được cung cấp bởi công ty Alibaba, là sản phẩm của Thổ Nhĩ Kỳ.

3. THỰC NGHIỆM

3.1. Điều chế sợi acrylic tấm mangan dioxit

Bước 1: Ngâm 50 g sợi acrylic trong 1 L dung dịch 0,3M KMnO_4 trong 12 h ở nhiệt độ khoảng 50 - 80°C trong bể ủ nhiệt. KMnO_4 oxy hóa các phân tử acrylic và tạo thành MnO_2 gắn lên bề mặt sợi acrylic. Vấn đề cần lưu ý là trong quá trình phản ứng, nhiệt độ trong bể ủ nhiệt sẽ tăng do phản ứng sinh nhiệt; do vậy cần theo dõi và điều chỉnh nhiệt độ phản ứng sao cho nhiệt độ trong dung dịch không vượt quá 80°C. Sợi acrylic chuyển dần sang màu cam và cuối cùng chuyển thành màu đen của MnO_2 .

Bước 2: Sợi sau khi nhuộm được lấy ra, rửa sạch bằng nước cất, lắc nhẹ để loại bỏ KMnO_4 dư và phần MnO_2 chưa được liên kết chặt chẽ lên sợi.

Bước 3: Sấy sợi khô hoàn toàn ở 50°C trong 48 giờ.

3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ radi dùng chất đánh dấu ^{133}Ba

Do radi và bari có tính chất hóa học tương tự nhau, dung dịch chuẩn ^{133}Ba được sử dụng làm chất đánh dấu để khảo sát khả năng hấp phụ của sợi tại điều kiện phòng thí nghiệm. Cách tiến hành như sau:

- Pha một lượng dung dịch chuẩn ^{133}Ba có hoạt độ riêng 44,879 Bq/g vào 1,17 L nước biển (nước biển vùng Ninh Thuận); khuấy đều và dội qua 2g sợi acrylic nhuộm mangan dioxit ở trên (Sợi mangan); hứng phần dung dịch chảy qua sợi theo thời gian, trong đó nửa đầu 0,585 L và nửa sau 0,585 L (Thể tích này bằng thể tích hộp hình giếng - Marinelli Beaker - dùng trong đo phổ gamma).

- Lần lượt xác định hoạt độ ^{133}Ba trong hai phân đoạn bằng phương pháp đo phổ gamma trên hệ phổ kế gamma phòng thấp. Từ kết quả thu nhận trên phổ sẽ tính được lượng ^{133}Ba bị hấp phụ trên sợi mangan.

- Tiếp tục lặp lại 2 bước trên cho đến khi phát hiện được ^{133}Ba trong dung dịch chảy qua sợi mangan.

Trong thí nghiệm này 0,22 g dung dịch chuẩn ^{133}Ba được dùng để đánh dấu trong 9 đợt đầu với tổng cộng 18 mẫu phân tích (ký hiệu L1 đến L18) và 0,44 g dung dịch chuẩn ^{133}Ba được đưa vào trong 9 đợt sau cùng với tổng cộng 18 mẫu phân tích (ký hiệu L19 đến L36).

3.3. Khảo sát khả năng hấp phụ radi trong nước biển

Nhồi 35 g sợi mangan vào cartridge dài 30 cm, đường kính 3,5 cm, có van khóa kín 2 đầu để nhốt radon (Hình 1). Bơm

300 L nước biển qua cartridge thứ nhất với lưu lượng khoảng 2 - 3 L/phút. Sau đó, dùng nước biển đã qua cartridge thứ nhất để bơm tiếp qua cartridge thứ hai với lưu lượng như trên. Khóa van hai đầu cartridge để nhốt radon, sau đó tiến hành phân tích ^{223}Ra và ^{224}Ra đối với 2 cartridge thu được bằng cách đo hoạt độ phóng xạ của hai đồng vị này trên hệ anpha trùng phùng chậm.



Hình 1. Cartridge nhồi sợi acrylic nhuộm mangan dioxit

4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

4.1. Khả năng hấp phụ mangan dioxit trên sợi acrylic (sợi mangan)

Khối lượng sợi acrylic trước và sau khi nhuộm mangan dioxit được đưa ra trong Bảng 1. Sợi sau khi được gắn các phân tử MnO_2 tăng khoảng 30% so với khối lượng ban đầu.

Bảng 1. Lượng MnO_2 hấp phụ lên sợi acrylic

STT	Khối lượng sợi ban đầu (gam)	Khối lượng sợi acrylic sau khi nhuộm (gam)	Khối lượng MnO_2		Tỷ lệ ($m_{\text{MnO}_2}/1 \text{ gam sợi}$)
			(gam)	(%)	
1	49,50	63,88	14,38	29	0,29
2	50,00	65,54	15,54	31	0,31
3	50,00	65,16	15,16	30	0,30

4.2. Khả năng hấp phụ radi trên sợi mangan

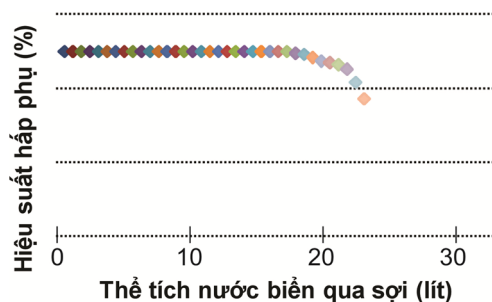
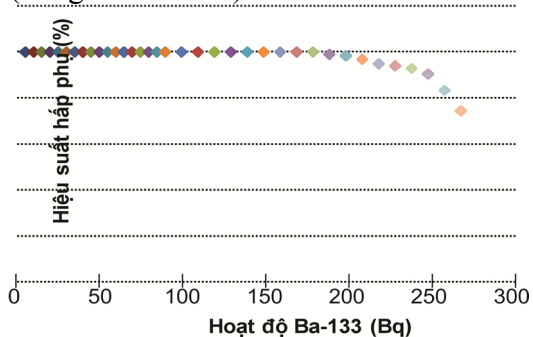
Kết quả khảo sát hiệu suất hấp phụ radi của sợi mangan khi dùng chất chỉ thị ^{133}Ba được đưa ra trong Bảng 2; trong

Bảng 2. Hiệu suất hấp phụ radi của 2 g sợi mangan dùng ^{133}Ba làm chất chỉ thị

đó hiệu suất hấp phụ của sợi được xác định dựa trên hoạt độ ^{133}Ba trong dung dịch chảy qua sợi.

KH mẫu	Hoạt độ ^{133}Ba trong nước biển (Bq/L)	Thể tích dãi qua sợi (lít)	Tổng hoạt độ ^{133}Ba tích lũy trên sợi (Bq)	Hiệu suất hấp phụ của sợi (%)	KH mẫu	Hoạt độ ^{133}Ba trong nước biển (Bq/L)	Thể tích dãi qua sợi (lít)	Tổng hoạt độ ^{133}Ba tích lũy trên sợi (Bq)	Hiệu suất hấp phụ của sợi (%)
L1	8,4	0,585	4,937	100	L19	16,9	11,115	98,739	100
L2	8,4	1,170	9,874	100	L20	16,9	11,700	108,612	100
L3	8,4	1,755	14,811	100	L21	16,9	12,285	118,485	100
L4	8,4	2,340	19,748	100	L22	16,9	12,870	128,358	100
L5	8,4	2,925	24,685	100	L23	16,9	13,455	138,231	100
L6	8,4	3,510	29,622	100	L24	16,9	14,040	148,104	100
L7	8,4	4,095	34,559	100	L25	16,9	14,625	157,977	100
L8	8,4	4,680	39,496	100	L26	16,9	15,210	167,85	100
L9	8,4	5,265	44,433	100	L27	16,9	15,795	177,723	100
L10	8,4	5,850	49,37	100	L28	16,9	16,380	187,572	99,8
L11	8,4	6,435	54,307	100	L29	16,9	16,965	197,406	99,6
L12	8,4	7,020	59,244	100	L30	16,9	17,550	207,201	99,2
L13	8,4	7,605	64,181	100	L31	16,9	18,135	216,948	98,7
L14	8,4	8,190	69,118	100	L32	16,9	18,720	226,762	98,5
L15	8,4	8,775	74,055	100	L33	16,9	19,305	236,370	98,2
L16	8,4	9,360	78,992	100	L34	16,9	19,890	246,007	97,6
L17	8,4	9,945	83,929	100	L35	16,9	20,475	255,469	95,8
L18	8,4	10,530	88,866	100	L36	16,9	21,060	264,711	93,6

Kết quả khảo sát cho thấy khi dãi 15,8 lít nước biển (dùng ^{133}Ba làm chỉ thị đánh dấu) qua 2 g sợi acrylic tẩm mangan, thì không phát hiện được ^{133}Ba trong thành phần nước chảy qua sợi (Giới hạn phát hiện của thiết bị đo LOD = 0,07 Bq). Khi tiếp tục dãi nước biển qua 2 g sợi thì bắt đầu phát hiện được vết của ^{133}Ba trong phần nước qua sợi và lượng ^{133}Ba qua sợi ngày càng tăng theo thể tích nước dãi qua. Như vậy, 2 g sợi acrylic tẩm mangan có khả năng bắt giữ radi trong 16 lít nước biển với hiệu suất đạt gần như 100% (Bảng 2 và Hình 2).



Hình 2. Hiệu suất hấp phụ của 2 g sợi mangan theo thể tích nước biển và theo hoạt độ ^{133}Ba

Với hoạt độ các đồng vị radi trong nước biển nằm trong khoảng 0,05 – 0,5 Bq trong 100 lít và giới hạn phát hiện của hệ đo đối với ^{223}Ra là 0,002 Bq và ^{224}Ra là 0,02 Bq, có thể sử dụng khoảng 35 – 40 g sợi mangan để hấp phụ radi trong 300 lít nước biển là đủ để xác định hai đồng vị này.

Kết quả khảo sát tại hiện trường vùng biển Ninh Thuận khi cho 300 lít nước biển lần lượt chảy qua cartridge 1 và cartridge 2 chứa 35 g sợi mangan được

đưa ra trong Bảng 3. Kết quả cho thấy hầu như không có radi trong sợi mangan chứa trong cartridge thứ 2; chứng tỏ sợi mangan trong cartridge thứ nhất hấp phụ gần như 100% radi có trong 300 lít nước biển. Điều này cũng cho thấy, các nguyên tố trong nước biển không ảnh hưởng tới quá trình hấp phụ của Ra trên sợi mangan.

Bảng 3. Hoạt độ phóng xạ ^{223}Ra và ^{224}Ra hấp phụ trên sợi mangan của 2 cartridge

Ký hiệu	^{223}Ra (mBq)	^{224}Ra (mBq)
Cartridge 1	15	337
Cartridge 2	< LOD = 2 mBq	< LOD = 20 mBq

5. KẾT LUẬN

Sợi acrylic nhuộm mangan điều chế tại Phòng thí nghiệm nghiên cứu môi trường, Viện Nghiên cứu hạt nhân có khả năng hấp phụ radi trong nước biển với hiệu suất cao, đạt 100% đối với thể tích 8 L/1g sợi và hiệu suất hấp phụ Ra $\geq 96\%$ đối với thể tích 10 L/1g sợi. Với hiệu suất thu hồi này, các đồng vị radi trong nước biển có thể được làm giàu trên sợi mangan để phân tích trên hệ đo anpha trùng phùng chậm hoặc trên phổ kế gamma phòng thấp. So với phương pháp đồng kết tủa, phương pháp này tỏ ra rất hiệu quả và thuận lợi cho việc thu góp mẫu tại hiện trường. Mẫu sau khi thu góp có thể được đo trên hệ đo anpha trùng phùng chậm để xác định ngay các đồng vị radi sống ngắn ^{223}Ra và ^{224}Ra . Sau đó, sợi mangan dễ dàng xử lý tại phòng thí nghiệm để xác định ^{228}Ra và ^{226}Ra trên hệ phổ kế gamma phòng thấp. Số liệu về các đồng vị radi thu được bằng cách này có thể được sử

dụng để xác định hệ số khuếch tán và thời gian lưu của khối nước biển ven bờ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Beek, P. van et al., (2008). *Radium isotopes to investigate the water mass pathways on the Kerguelen Plateau (Southern Ocean)*, *Deep-Sea Research II*, 55, pp. 622-637.
- [2]. Bourquin, M. et al., (2008). *Comparison of techniques for pre-concentrating radium from seawater*, *Marine Chemistry* 109, pp. 226-237.
- [3]. Gu, H. et al., (2012). *Using radium isotopes to estimate the residence time and the contribution of submarine groundwater discharge (SGD) in the Changjiang effluent plume, East China Sea*, *Continental Shelf Research* 35, pp. 95-107.
- [4] Moore, W.S. (2008), *Fifteen years experience in measuring ^{224}Ra and ^{223}Ra by delayed-coincidence counting*, *Marine Chemistry*, 109, 188 – 197.
- [5]. Moore, W.S. et al., (1985), *Techniques for precise mapping of Ra-226 and Ra-228 in the Ocean*, *J. Geophys. Res.* 90 (C4), 6983-6994.
- [6]. Nguyễn Trọng Ngọ và nnk., (2001). *Preconcentration procedure of seawater samples at the field for the simultaneous determination of radionuclide activity of ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{226}Ra , $^{239,240}\text{Pu}$, U and Th*, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, T6
- [7]. Rapaglia, J. et al., (2010). *Investigation of residence time and groundwater flux in Venice Lagoon: Comparing radium isotope and hydrodynamical models*, *Journal of Environmental Radioactivity* 101, pp. 571-581.