

PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HOẠT ĐỘ ^{241}Am TRONG SAN HÔ

Đến tòa soạn 9-11-2016

Biện Anh Việt

Trường Phổ thông Trung học Gia Nghĩa, Đắk Nông

Nguyễn Văn Phúc, Nguyễn Trọng Ngo

Viện Nghiên cứu hạt nhân

SUMMARY

THE METHOD FOR DETERMINATION OF ^{241}Am ACTIVITY IN CORAL SAMPLES

The method described here is used to determine ^{241}Am activity in the Coral samples. The principles of the method are:

- The sample is dissolved in a mixture of concentration HNO_3 and HCl acid with the ratio of 1: 3.

- ^{241}Am is co-precipitated in oxalate form, ^{243}Am tracer is used to determine radiochemical separation recovery.

- ^{241}Am is separated from other isotopes by iron hydroxide precipitate, followed by anion DOWEX 1×8 resin in 8N HNO_3 and 10N HCl solution respectively; and finally, ^{241}Am is absorbed on DOWEX 1×4 resin in (1N HNO_3 + CH_3OH 93%) solution; elute ^{241}Am by (1.5N HCl + 86% CH_3OH) solution.

- ^{241}Am is deposited on stainless steel plate by using electrodeposition technique in 0.3 M Na_2SO_4 solution for 1 hour at 1.2 A, and then measuring on alpha spectrometer with a twin energy peaks of 5.49 MeV (84.5%) and 5.44 MeV (13.2%) with the modest counting period about 200,000 s – 300,000 s.

The chemical recovery about 65% and detection limit about 0.0004 Bq/kg. Some typical results on the ^{241}Am activity in Coral samples affirm the possibility as well as the accuracy of the method.

Key words: ^{241}Am , Coral sample.

1. MỞ ĐẦU

^{241}Am là đồng vị phóng xạ nhân tạo có chu kỳ bán rã 432,6 năm, được tạo ra bởi phân rã bê ta của ^{241}Pu ($T_{1/2}$ 13,2 năm), bởi vậy, không chỉ được đưa vào môi

trường trực tiếp theo rơi lắng, mà còn gián tiếp bởi ^{241}Pu trong khoảng thời gian gần 1 thế kỷ qua. Phương pháp được mô tả ở đây dùng để xác định hoạt độ của ^{241}Am trong San hô [1].

Phương pháp xác định ^{241}Am trong mẫu san hô được thiết lập dựa trên nguyên tắc các phương pháp xác định ^{241}Am trong mẫu môi trường (đất, trầm tích, sinh vật) của một số phòng thí nghiệm trên thế giới. Tuy nhiên, các phương pháp này được áp dụng với lượng mẫu phân tích nhỏ (tối đa khoảng 50 g), có hàm lượng Can xi thấp. Để xác định được ^{241}Am trong san hô, khối lượng mẫu cần phân tích lên đến khoảng 200 g. Vì vậy, phương pháp phá mẫu để phân hủy mẫu hoàn toàn và loại bỏ một lượng lớn Ca trong mẫu san hô đã được tập trung nghiên cứu. Từ kết quả nghiên cứu, phương pháp xác định ^{241}Am trong mẫu san hô đã được thiết lập. Khả năng sử dụng của phương pháp được đánh giá qua việc phân tích mẫu chuẩn quốc tế, mẫu thực. Việc áp dụng phương pháp phân tích ^{241}Am trong san hô đã cung cấp thông tin đầu tiên về hàm lượng ^{241}Am trong mẫu san hô ở Việt Nam. Các kết quả cũng đóng góp thích hợp vào bộ số liệu nền phóng xạ môi trường Việt Nam, làm cơ sở cho việc đánh giá khả năng xâm nhập bổ sung của đồng vị này vào môi trường do các hoạt động trong tương lai.

2. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

2.1. Thu gộp và xử lý mẫu

Hai loại san hô (san hô Lúa và san hô Hồng) sinh sống tại ven biển (Vĩ độ: $11^{\circ}39'\text{N}$, Kinh độ: $109^{\circ}10'\text{E}$, ở độ sâu 10-12 m) thuộc xã Vĩnh Hải, huyện Ninh Hải, tỉnh Ninh Thuận được chọn để nghiên cứu. Mẫu sau khi lấy được rửa sạch bằng nước cất, để khô trong không khí, sau đó nghiền mịn qua rây cỡ 1mm.

2.2. Lựa chọn đồng vị đánh dấu

^{243}Am là một đồng vị phát alpha được dùng với vai trò của chất đánh dấu, vừa để xác định hiệu suất tách hóa của ^{241}Am trong mẫu. ^{243}Am phát 2 mức năng lượng alpha là 5,28 MeV, 86,7%

và 5,23 MeV, 11,5%. Tuy nhiên, ^{241}Am cũng phát 2 mức năng lượng là 5,49 MeV, 84,5% và 5,44 MeV, 13,2%; 2 mức năng lượng này khá gần với mức năng lượng của ^{243}Am . Vì vậy, để giải quyết vấn đề này ta sử dụng loại detector có khả năng phân giải cao, điều này rất quan trọng vì thường hoạt độ chất đánh dấu đưa vào thường lớn hơn nhiều so với hoạt độ đồng vị cần xác định hiện diện trong mẫu và khả năng đuôi vùng phổ ^{243}Am có thể trùm lên phần phổ của ^{241}Am gây ra sai số [1, 2].

2.3. Thủ tục phân tích

2.3.1. Thiết bị, dụng cụ và hoá chất

2.3.1.1. Thiết bị và dụng cụ

- Hệ phổ kế alpha (detector hàng rào mặt Si, diện tích hoạt 900 mm², hiệu suất ghi 20%).
- Thiết bị điện phân: Dùng bộ nắn dòng 1 chiều.
- Cân phân tích.
- Các loại dụng cụ thủy tinh: Cốc, bình định mức, pipet, phễu lọc ...
- Cột trao đổi ion: Cột bằng thủy tinh thạch anh, đường kính 10 cm, chiều dài 30 cm.
- Bể điện phân: Bể được làm bằng nhựa polyethylene, thể tích 50 ml.
- Đĩa điện phân: Đĩa được làm bằng thép không gỉ, đường kính 24,5mm, bề dày 1mm.
- Điện cực Platin: Dùng dây Platin có đường kính 1mm.
- Bếp điện cách cát.

2.3.1.2. Hoá chất

- Dung dịch phóng xạ chuẩn ^{243}Am
- Axít HCl đậm đặc, axít HNO₃ đậm đặc
- Axít H₂SO₄ đậm đặc, axít H₂SO₄ 1%
- Axít HCl 10N, axít HNO₃ 8N
- NaNO₂
- (NH₄)₂C₂O₄
- Dung dịch Fe³⁺ 100mg/ml
- Dung dịch NH₄OH đậm đặc
- Dung dịch Na₂SO₄ 0,3M

- Chỉ thị Thymol blue 0,1% trong cồn
- Nhựa trao đổi ion Dowex 1×8 (100-200 mesh) dạng Cl⁻
- Nhựa trao đổi ion Dowex 1×4 (50-100 mesh) dạng Cl⁻
- Dung dịch hỗn hợp HNO₃ 1N + CH₃OH 93%
- Dung dịch hỗn hợp HCl 0,1N + NH₄SCN 0,5 N + CH₃OH 80%
- Dung dịch hỗn hợp HCl 1,5 N + CH₃OH 86%

2.3.2. Quy trình tách và xác định ²⁴¹Am

2.3.2.1. Phân hủy mẫu

- Cân 200 g mẫu cho vào khay nung và tro hóa ở nhiệt độ 550°C khoảng 12 giờ.
- Mẫu sau khi nguội, làm ướt mẫu bằng nước cất, sau đó thêm vào mẫu dung dịch chuẩn phóng xạ chuẩn ²⁴³Am hoạt độ 48,9 mBq.
- Thêm vào mẫu 300 ml hỗn hợp dung dịch HNO₃ và HCl đậm đặc, với tỷ lệ 1:3. Đậy nắp kính đồng hồ. Đun sôi mẫu trong 2 giờ. Sau đó làm bay hơi mẫu đến cạn.
- Tiếp tục thêm vào mẫu 300 ml hỗn hợp dung dịch HNO₃ và HCl đậm đặc với tỷ lệ 1:3. Đậy nắp kính đồng hồ. Đun sôi mẫu trong 2 giờ. Sau đó làm bay hơi mẫu đến cạn.
- Thêm vào mẫu 200 ml dung dịch HNO₃ đậm đặc, 1g NaNO₂. Đậy nắp kính đồng hồ. Đun sôi mẫu trong 1 giờ.
- Để nguội, lọc mẫu qua phin có kích thước lỗ 3,0μm.

2.3.2.2. Tách làm sạch ²⁴¹Am

- Thêm vào dung dịch lọc được thực hiện ở phần 3.2.1 một lượng 50 g (NH₄)₂C₂O₄. Đun nhẹ mẫu để tan hết (NH₄)₂C₂O₄. Chính pH dung dịch mẫu lên ~ 2 bằng dung dịch NH₄OH.
- Để lắng tủa, sau đó ly tâm; Gạn phần nước ra khỏi tủa.
- Hòa tan tủa bằng 200 ml HNO₃ đậm đặc.
- Đun sôi mẫu trong 2 giờ.
- Để nguội mẫu, thêm vào mẫu 1ml

dung dịch Fe³⁺, 500 ml nước cất.

- Chính pH dung dịch mẫu lên ~ 8 bằng dung dịch NH₄OH.
- Để lắng tủa, sau đó ly tâm; Gạn phần nước ra khỏi tủa.
- Hòa tan tủa bằng 20 ml HNO₃ đậm đặc.
- Thêm vào mẫu 500 ml nước cất.
- Chính pH dung dịch mẫu lên ~ 8 bằng dung dịch NH₄OH.
- Để lắng tủa, sau đó ly tâm; Gạn phần nước ra khỏi tủa.
- Hòa tan tủa bằng 20 ml HNO₃ đậm đặc. Sau đó làm bay hơi mẫu đến cạn.
- Hòa tan mẫu bằng 100 ml HNO₃ 8N.
- Dội mẫu qua cột nhựa trao đổi ion đã chuẩn bị ở điều kiện HNO₃ 8N với tốc độ dòng 1ml/phút.
- Rửa cột bằng 50 ml HNO₃ 8N.
- Lấy dung dịch qua cột và dung dịch rửa.
- Bay hơi dung dịch qua cột và dung dịch rửa đến cạn.
- Thêm vào mẫu 3 ml HCl đậm đặc.
- Bay hơi mẫu đến cạn (lặp lại bước này 3 lần).
- Thêm vào mẫu 100 ml HCl 10N.
- Đun sôi mẫu, sau đó để nguội.
- Dội mẫu qua cột trao đổi anion Dowex 1x8 đã chuẩn bị ở điều kiện HCl 10N. Rửa cột bằng 50ml HCl 10N.
- Lấy dung dịch qua cột và dung dịch rửa.
- Bay hơi dung dịch đến cạn.
- Thêm vào mẫu 3 ml HNO₃ đậm đặc.
- Bay hơi mẫu đến cạn (lặp lại bước này 3 lần).
- Tan mẫu bằng 2 ml HNO₃ đậm đặc và 24 ml CH₃OH.
- Dội mẫu qua cột trao đổi anion Dowex 1x4 đã chuẩn bị ở điều kiện (HNO₃ 1N + CH₃OH 93%)
- Rửa cột bằng 20 ml (HNO₃ 1N + CH₃OH 93%).
- Rửa cột bằng 50 ml (HCl 0,1N + NH₄SCN 0,5 N + CH₃OH 80%).
- Rửa cột bằng 20 ml (HNO₃ 1N +

CH₃OH 93%).

- Giải hấp Am trên cột bằng 50 ml (HCl 1,5 N + CH₃OH 86%).

- Bay hơi dung dịch giải hấp đến cạn.

2.3.2.3. Điện phân ²⁴¹Am

- Thêm vào mẫu đã bay hơi cạn được thực hiện ở phần 3.2.2 một lượng 3ml axit HNO₃ đậm đặc, sau đó làm bay hơi mẫu đến cạn (lặp lại bước này 3 lần).

- Thêm vào mẫu 3ml axit HNO₃ đậm đặc và 1ml dung dịch Na₂SO₄ 0,3M. Làm bay hơi mẫu đến khô.

- Thêm vào mẫu 300 µl axit H₂SO₄ đậm đặc, đun nóng mẫu đến khi xuất hiện khói trắng.

- Hòa tan mẫu bằng 4 ml nước cất.

- Thêm 3 giọt chỉ thị thymol blue.

- Thêm từng giọt NH₄OH vừa thêm vừa lắc nhẹ cho đến khi màu hồng của chỉ thị Thymol blue chuyển sang màu vàng.

- Thêm từng giọt axit H₂SO₄ 1% vừa thêm vừa lắc nhẹ cho đến khi màu vàng của dung dịch chuyển lại màu hồng nhạt.

- Chuyển dung dịch mẫu vào bể điện phân đã được chuẩn bị sẵn. Tráng cốc bằng 5 ml axit H₂SO₄ 1%. Dung dịch sau khi tráng được dồn với dung dịch mẫu để điện phân.

- Lắp điện cực Platin vào bể điện phân, nối 2 cực với nguồn điện 1 chiều. Tiến hành điện phân ở cường độ dòng 1,2 A trong 1 giờ.

- Thêm 1ml NH₄OH vào dung dịch mẫu đang điện phân, giữ 1 phút.

- Ngắt dòng điện, tháo điện cực Platin khỏi bể, đổ dung dịch điện phân đi, rửa bể bằng nước cất, sau đó lấy đĩa điện phân ra ngoài.

- Rửa đĩa điện phân bằng nước cất, sau đó bằng cồn.

- Đốt nóng đĩa trên bếp điện trong 1 phút.

2.3.2.4. Đo mẫu và tính toán hoạt độ ²⁴¹Am

- Mẫu sau khi điện phân trên đĩa thép

không rỉ được thực hiện ở phần 3.2.3 được chuyển vào đo trên hệ phổ kế alpha trong khoảng 200.000 – 300.000 giây.

Hoạt độ riêng của ²⁴¹Am (Bq/kg) được tính theo công thức [2, 3]:

$$A_m = A_c \frac{N_m}{N_c \cdot M_m}$$

Trong đó:

A_m: hoạt độ của ²⁴¹Am trong mẫu phân tích, Bq/kg.

A_c: Hoạt độ của đồng vị đánh dấu (²⁴³Am), Bq.

N_m: số đếm hạt α tại đỉnh quan tâm của đồng vị phân tích ²⁴¹Am.

N_c: số đếm hạt α tại đỉnh quan tâm của đồng vị đánh dấu ²⁴³Am.

M_m: khối lượng mẫu phân tích, kg.

Tính sai số:

Khi sai số khối lượng mẫu không đáng kể so với các nguồn sai số khác, thì sai số của mẫu phân tích hay độ không đảm bảo của kết quả phân tích được tính theo công thức:

$$\sigma_{A_m} = A_m \sqrt{\left(\frac{\sigma_{N_c}}{N_c}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{N_m}}{N_m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{A_c}}{A_c}\right)^2}$$

Trong đó:

σ_{A_m} - Sai số hoạt độ của ²⁴¹Am

σ_{N_m} - Sai số số đếm tại đỉnh năng lượng của ²⁴¹Am

σ_{N_c} - Sai số số đếm tại đỉnh năng lượng của ²⁴³Am

σ_{A_c} - Sai số hoạt độ ²⁴³Am đánh dấu vào mẫu

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hiệu suất tách hóa của phương pháp

Hiệu suất tách hóa của phương pháp được xác định qua hoạt độ chuẩn ²⁴³Am đưa vào mẫu phân tích. Hiệu suất tách Am trong mẫu san hô được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Hiệu suất tách Am trong mẫu san hô

Tên mẫu	Hoạt độ chuẩn ²⁴³ Am (Bq)	Thời gian đo mẫu (s)	Số đếm chuẩn	Hiệu suất ghi DET.	Hiệu suất tách hóa (%)	Hiệu suất tách hóa trung bình (%; SD)
San hô Hồng	0,0489	331.157	2.074	0,20	64,04	65,56±1,79
San hô Lúa	0,0489	331.140	2.109	0,20	65,12	
Chuẩn- IAEA 385	0,0489	234.803	1.550	0,20	67,53	

3.2. Giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích

Giới hạn phát hiện của một đồng vị bất kỳ (LOD) bằng phổ kế alpha phụ thuộc vào phong của hệ đo, thời gian đo mẫu, khối lượng mẫu phân tích và hiệu suất tách hóa. Đối với các detector ghi alpha phong thấp, giới hạn phát hiện được tính theo công thức sau (Lochamy, 1981) [2, 3]:

$$LOD = \frac{k^2 + 2\sqrt{2} \cdot k \cdot \sigma_b}{f \cdot \varepsilon \cdot \eta \cdot t \cdot m}$$

Trong đó:

- t là thời gian đếm phong và mẫu (được coi là như nhau)
- σ_b là độ lệch chuẩn của tốc độ đếm phong
- k là hệ số tin cậy một phía, bằng 1.65 với 95% phép đo sẽ có số đếm lớn hơn giới hạn phát hiện của hệ
- ε là hiệu suất detector
- η là hiệu suất hóa học của quá trình xử lý mẫu
- m là khối lượng mẫu phân tích, kg

Đối với phương pháp xác định ²⁴¹Am trong mẫu san hô đã được thiết lập (khối lượng mẫu phân tích khoảng 190 g, thời gian đo khoảng 200.000 giây,

hiệu suất tách hóa khoảng 65%), giới hạn phát hiện ²⁴¹Am của phương pháp là 0,0004 Bq/kg tươi.

3.3. Đánh giá độ chính xác của các phương pháp đã xác lập

Việc đánh giá độ chính xác của phương pháp được thực hiện bằng cách phân tích mẫu chuẩn quốc tế, phân tích mẫu lặp được mã hóa. Mẫu chuẩn quốc tế được sử dụng để phân tích là mẫu chuẩn IAEA-385. Thông tin về mẫu chuẩn được trình bày trong Bảng 2. Kết quả phân tích mẫu chuẩn được trình bày trong Bảng 3. Kết quả phân tích lặp mẫu chuẩn được trình bày trong Bảng 4. Phổ phân tích mẫu trắng được trình bày trong Hình 1; phổ phân tích mẫu chuẩn IAEA-385 được trình bày trong Hình 2. Từ Bảng 3 cho thấy giá trị trung bình của kết quả phân tích nằm trong khoảng giá trị chấp nhận của mẫu chuẩn. Vì vậy, độ đúng của kết quả phân tích được chấp nhận.

Từ Bảng 4 cho thấy ở khoảng nồng độ ppb, hệ số biến thiên (CV%) tối đa chấp nhận là 30%, như vậy phương pháp phân tích có độ lặp đạt yêu cầu.

Bảng 2. Thông tin mẫu chuẩn IAEA-385

Tên mẫu	Đồng vị	Ngày phê chuẩn	Đơn vị	Giá trị phê chuẩn	Khoảng giá trị chấp nhận
IAEA-385	Am-241	01-01-1996	Bq/kg	3,84	3,78 – 4,01

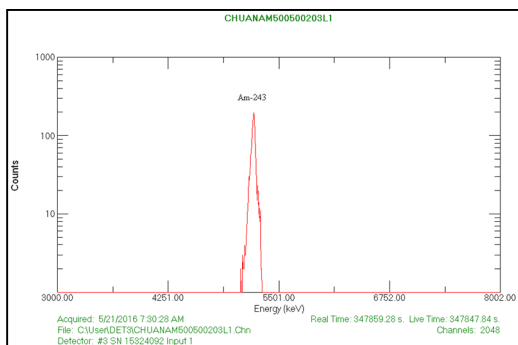
Bảng 3. Kết quả phân tích đồng vị ²⁴¹Am trong mẫu chuẩn IAEA- 385

Tên mẫu	Đồng vị	Đơn vị	Giá trị phê chuẩn*	Khoảng giá trị chấp nhận*	Giá trị phân tích
IAEA-385	Am-241	Bq/kg	3,71	3,65 – 3,88	3,87 ± 0,14

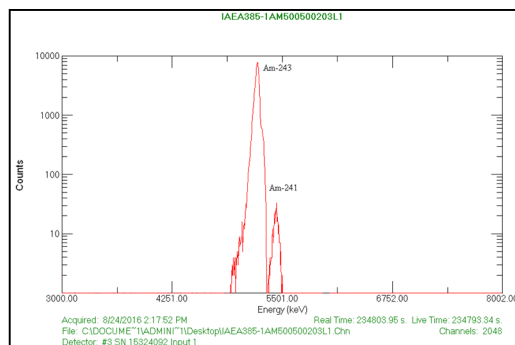
* Giá trị phê chuẩn được hiệu chỉnh đến ngày 01/09/2016

Bảng 4. Kết quả phân tích lặp mẫu chuẩn IAEA-385

Tên mẫu	Đồng vị	Hoạt độ mẫu (Bq/kg) L1	Hoạt độ mẫu (Bq/kg) L2	Hoạt độ mẫu (Bq/kg) L2	Hoạt độ mẫu (Bq/kg) TB	Hàm lượng (ppb)	Độ lệch chuẩn (SD)	Hệ số biến thiên (CV%)
IAEA-385	Am-241	3,98	3,71	3,91	3,87	0,0003	0,000001	3,62<30



Hình 1. Phổ ^{241}Am trong mẫu trắng



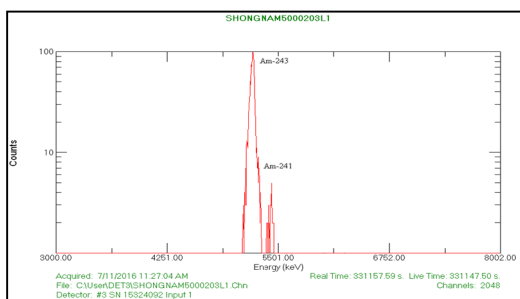
Hình 2. Phổ ^{241}Am trong mẫu chuẩn IAEA-385

3.4. Kết quả phân tích hoạt độ ^{241}Am trong mẫu san hô biển Ninh Thuận

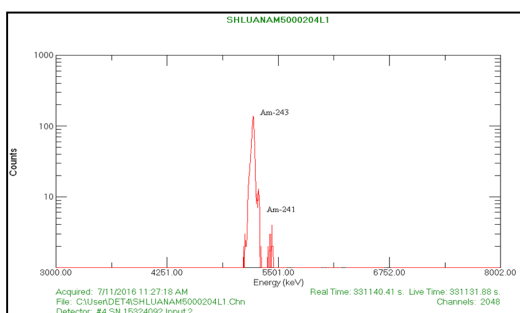
Kết quả phân tích hoạt độ ^{241}Am trong mẫu san hô (ký hiệu SH) vùng biển Ninh Thuận được trình bày trong Bảng 5. Phổ phân tích các mẫu san hô được trình bày trong Hình 3 và 4.

Bảng 5. Kết quả phân tích hoạt độ ^{241}Am trong mẫu san hô vùng biển Ninh Thuận

Tên mẫu	Khối lượng mẫu tươi (g)	Hoạt độ chuẩn ^{243}Am (Bq)	Số đếm chuẩn	Số đếm mẫu	Hoạt độ mẫu (Bq/kg tươi)	Hoạt độ mẫu trung bình (Bq/kg tươi)
SH Lúa-1	190,20	0,0489	1008	21	0,0054±0,0012	0,0053±0,0010
SH Lúa-2	188,64	0,0489	1579	32	0,0053±0,0009	
SH Lúa-3	191,76	0,0489	2109	42	0,0051±0,0008	
SH Hồng-1	187,02	0,0489	965	24	0,0065±0,0013	0,0066±0,0010
SH Hồng-2	188,24	0,0489	1514	33	0,0057±0,0010	
SH Hồng-3	189,46	0,0489	2074	60	0,0075±0,0010	



Hình 3. Phổ ^{241}Am trong mẫu san hô
Hồng vùng Ninh Thuận



Hình 4. Phổ ^{241}Am trong mẫu san hô
Lúa vùng Ninh Thuận

4. KẾT LUẬN

Phương pháp xác định ^{241}Am trong mẫu San hô được thiết lập, đạt hiệu suất tách cỡ 65%, cho phép xác định ^{241}Am ở mức hoạt độ thấp cỡ 0,0004 Bq/kg.

Một số số liệu về ^{241}Am trong 02 loại

San hô thu góp tại vùng biển thuộc xã Vĩnh Hải, tỉnh Ninh Thuận minh họa khẳng định về khả năng cũng như về độ chính xác của phương pháp.

Phương pháp có thể áp dụng để thu nhận mức hiện hữu của ^{241}Am trong các loại San hô ở Việt Nam, tạo cơ sở dữ liệu để đánh giá tác động môi trường của việc ứng dụng năng lượng hạt nhân phục vụ phát triển kinh tế xã hội của Đất nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. Bojanowski, H.D. Livingston, D.L. Schenider, D.R. Mann, (2001). *A procedure for analysis of Americium in Marine environmental samples*, Environmental radioactivity and radiation exposure in Switzerland.
2. P. Martin, G. Hancock, (1997). *Routine analysis of natural occurring radionuclides in environmental samples by alpha-particle spectrometry*, Australia.
3. Nguyễn Trọng Ngọ, (2011). *Nghiên cứu phát triển phương pháp phổ alpha xác định hàm lượng ^{226}Ra và khảo sát sự phân bố, hành vi của nó trong môi trường biển*, Luận án Tiến sỹ.