

ÁP DỤNG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN HÓA k_0 -INAA ĐỂ PHÂN TÍCH HÀM LƯỢNG NGUYÊN TỐ Fe TRONG MẪU ĐẤT

Nguyễn Thị Quỳnh Uyên

Trường Đại học Phú Yên

Email: nguyenquynhuyen@pyu.edu.vn

Ngày nhận bài: 13/05/2022; Ngày nhận đăng: 20/06/2022

Tóm tắt

Trong INAA thì phương pháp chuẩn hóa k_0 (k_0 -INAA) được xem là phương pháp tối ưu trong việc phân tích hàm lượng nguyên tố hóa học. Đây là phương pháp đơn giản không cần phân hủy, mẫu phân tích được đem đi chiếu xạ và đo sau một thời gian nhất định tùy thuộc vào thời gian sống của đồng vị phóng xạ nguyên tố cần phân tích trong cùng điều kiện với mẫu chuẩn. Phương pháp phân tích này thường được sử dụng để phân tích hàm lượng các nguyên tố trong các mẫu môi trường, địa chất, khảo cổ... Trong bài báo này, chúng tôi xin trình bày quy trình phân tích hàm lượng sắt (Fe) trong mẫu đất bằng phương pháp chuẩn hóa k_0 - INAA. Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng Fe chứa trong đất ở vị trí lấy mẫu khá thấp so với hàm lượng trung bình, do đó cần bổ sung sắt cho đất trước khi tiến hành trồng cây.

Từ khóa: Phân tích kích hoạt neutron, phương pháp chuẩn hóa k_0 , k_0 -INAA, phân tích hàm lượng sắt

Application of standardization k_0 -INAA method to analyze the element Fe content in the soil samples

Nguyen Thi Quynh Uyen

Phu Yen University

Received: May 13, 2022; Accepted: June 20, 2022

Abstract

The standardization k_0 -INAA method is considered the optimal method in analyzing chemical element content. This is a simple method that does not require decomposition, the analyzed sample is irradiated and measured after a certain time depending on the life time of the radioactive isotope of the element to be analyzed under the same conditions as standard sample. This analytical method is often used to analyze the content of elements in environmental, geological, and archaeological samples... In this article, I would like to present the process of analyzing iron (Fe) content in soil samples using the k_0 -INAA method. The analysis results show that the Fe content in the soil at the sampling location is quite low compared to the average content, therefore it is necessary to add some iron to the soil before planting.

Keywords: Instrumental Neutron Activation Analysis, k_0 -INAA, k_0 -standardization method, iron content analysis

1. Giới thiệu

Phân tích kích hoạt neutron (NAA – Neutron Activation Analysis) là một phương pháp phân tích xác định thành phần nguyên tố hóa học trong mẫu bằng cách chiếu một chùm hạt neutron vào mẫu cần phân tích tạo nên các đồng vị phóng xạ trong vật liệu. Neutron khi đi vào mẫu thì bị hạt nhân nguyên tử bắt giữ và chuyển sang trạng thái kích thích, ngay sau đó hạt nhân kích thích bị phân rã và phát ra tia phóng xạ đặc trưng về: loại bức xạ phát ra, năng lượng của bức xạ, và thời gian bán rã. Xác định các bức xạ đặc trưng này ta có thể xác định một cách định tính các thành phần nguyên tố có trong mẫu. Để xác định định lượng hàm lượng nguyên tố đó trong mẫu ta tiến hành đo hoạt độ phóng xạ của đồng vị sinh ra do phản ứng hạt nhân dưới điều kiện không đổi sẽ tỉ lệ với hàm lượng nguyên tố trong mẫu, dựa vào tính chất này ta sẽ xác định nồng độ nguyên tố đó trong mẫu. Trong phân tích kích hoạt neutron, có 3 loại nguồn neutron thường được sử dụng: nguồn đồng vị, máy gia tốc, và lò phản ứng. Trong đó nguồn neutron từ lò phản ứng hạt nhân được sử dụng phổ biến nhất vì có thông lượng neutron cao cho phép xác định khoảng 70 nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn.

Phương pháp phân tích kích hoạt neutron bao gồm: kích hoạt neutron dụng cụ (INAA - Instrumental Neutron Activation Analysis) và kích hoạt neutron có xử lý mẫu (RNAA - Radiochemical Neutron Activation Analysis). Phân tích kích hoạt neutron dụng cụ là phương pháp đơn giản không cần phân hủy mẫu chiếu xạ mà chỉ để nguội sau một thời gian nhất định tùy thuộc vào thời gian sống của đồng vị phóng xạ nguyên tố cần phân tích rồi tiến

hành ghi phổ gamma của mẫu phân tích và mẫu chuẩn trong cùng điều kiện. Đây là phương pháp phân tích không hủy mẫu với độ nhạy và độ chính xác cao, đồng thời có khả năng xác định đa nguyên tố trong mẫu. INAA đưa ra 4 phương pháp chuẩn hoá: tuyệt đối, tương đối, chuẩn đơn và k-zero. Trong đó phương pháp k-zero của INAA (k_0 -INAA) được De Corte và A. Simonits giới thiệu năm 1975, có thể khắc phục các nhược điểm của phương pháp tuyệt đối và phương pháp chuẩn đơn (F. De Corte & A. Simonits, 1987). Đây được đánh giá là phương pháp phân tích mẫu hiện đại, chính xác và có độ tin cậy cao. Hơn 70% các phòng thí nghiệm phân tích của các lò phản ứng hạt nhân trên thế giới đều dùng phương pháp phân tích này để phân tích định tính cũng như định lượng các nguyên tố, đặc biệt khi nghiên cứu một số đối tượng như bài toán môi trường, địa chất, khảo cổ...

Hệ số k_0 được De Corte và A. Simonits xác định bằng thực nghiệm bằng kích hoạt neutron trong lò phản ứng và đã đưa ra thư viện các hằng số k_0 đối với vàng ($k_{0,Au}$) thông qua phản ứng $^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$ vào năm 1989 cho tất cả các đồng vị với độ chính xác cao (~99%) (F. De Corte & A. Simonits, 1989, 2003). Hệ số k_0 đóng vai trò quan trọng trong việc tính toán hàm lượng của các nguyên tố có trong mẫu phân tích. Khi biết chính xác điều kiện chiếu, hệ đo và hệ số k_0 thì chiếu mẫu cùng một lúc với một mẫu chuẩn so sánh duy nhất.

2. Phương pháp phân tích kích hoạt chuẩn hóa K_0

Hàm lượng nguyên tố a có thể thu được bằng việc chiếu kèm mẫu và một monitor thông lượng chuẩn (kí hiệu m) được xác định theo phương trình sau (F. De Corte & A. Simonits, 1987):

$$\rho(\mu\text{g/g}) = \frac{N_p / t_m}{w.S.D.C} \cdot \frac{1}{\left(\frac{N_p / t_m}{W.S.D.C}\right)^*} \cdot \frac{1}{k_{0,Au}(Fe)} \cdot \frac{[G_{th}^* f + G_e^* Q_0^*(\alpha)] \cdot \varepsilon_p^*}{[G_{th} f + G_e Q_0(\alpha)] \cdot \varepsilon_p} \cdot 10^6 \quad (1)$$

Kí hiệu “*” tương ứng với mẫu chuẩn.

N_p : số đếm trong vùng đỉnh năng lượng toàn phần;

t_m : thời gian đo;

t_i : thời gian chiếu;

t_d : thời gian rã;

$S = 1 - \exp(-\lambda t_i)$: hệ số bão hòa, hiệu chỉnh thời gian chiếu; (2)

$D = \exp(-\lambda t_d)$: hệ số phân rã, hiệu chỉnh thời gian phân rã; (3)

$C = [1 - \exp(-\lambda t_m)] / (\lambda t_m)$: hệ số đo, hiệu chỉnh thời gian đo; (4)

w : khối lượng mẫu phân tích, (g);

W : khối lượng nguyên tố làm chuẩn, (g);

$K_{0,Au}(a)$: hằng số k_0 so với vàng của nguyên tố a.

G_{th} : hệ số hiệu chỉnh cho việc tự che chắn neutron nhiệt;

G_e : hệ số hiệu chỉnh cho việc tự che chắn neutron trên nhiệt

f : tỉ số thông lượng neutron nhiệt trên thông lượng neutron trên nhiệt;

$$f = \frac{\phi_{th}}{\phi_e} \quad (5)$$

$$Q_0(\alpha) = \frac{Q_0 - 0.429}{\bar{E}_r^\alpha} + \frac{0.429}{(2\alpha + 1)(0.55)^\alpha} \quad (6)$$

α : hệ số lệch phổ neutron trên nhiệt;

\bar{E}_r : năng lượng cộng hưởng hiệu dụng trung bình (eV);

N_p : hiệu suất đỉnh năng lượng toàn phần;

Từ phương trình (1) ta thấy có thể xác định hàm lượng của nguyên tố a trong mẫu bằng thực nghiệm.

Sau đây, chúng tôi xin trình bày quy trình phân tích hàm lượng sắt (Fe) trong mẫu đất bằng phương pháp chuẩn hóa k_0 - INAA. Sắt là nguyên tố phổ biến thứ 4 trong đất, có vai trò quan trọng đối với cây trồng và môi trường sống. Việc thừa hay thiếu sắt trong đất đều ảnh hưởng trực tiếp đến cây trồng, nguồn nước và sinh vật. Do đó cần biết chính xác hàm lượng sắt có trong đất để con người có thể cải tạo đất tốt

hơn.

3. Thực nghiệm và tính toán

3.1. Chuẩn bị mẫu

Từ tỉ số đầu ở vế phải của (1) ta thấy để xác định được ρ thì cần biết w , W – khối lượng mẫu chuẩn và mẫu phân tích.

Mẫu đất được lấy tại phường Bình Hưng Hòa, quận Bình Tân, thành phố Hồ Chí Minh. Sau khi lấy mẫu đất cần phân tích mang về, ta tiến hành sấy khô, nhặt hết rễ cây, đá sỏi. Dùng dụng cụ nghiền và rây thành bột mịn, trộn đều mẫu, sau đó lấy mẫu theo quy tắc hình vuông, đem cân mẫu

chính xác, và cho mẫu vào bao nilông. Tạo 10 mẫu cùng có khối lượng 100mg như vậy.

Chuẩn bị sẵn các nguồn chuẩn để xác định hiệu suất ghi của detector .

3.2. Lựa chọn phản ứng

Từ tỉ số thứ hai ở vế phải của (1) ta thấy để xác định được ρ thì cần biết $k_{0,Au}(Fe)$. Muốn lựa chọn phản ứng ta phải dựa vào tiết diện phản ứng và độ phổ cập % của đồng vị ta muốn phân tích.

Đối với sắt ta lựa chọn phản ứng: $Fe^{58}(n, \gamma)Fe^{59}$ cho phép PTKH xác định hàm lượng Fe trong mẫu đất (F. De Corte & A. Simonits, 2003).

Vì tiết diện phản ứng bắt neutron lớn $\sigma_0 = 1.2$ barn

Phản ứng này có mức năng lượng cộng hưởng $\bar{E}_r(Fe^{59}) = 636$ eV

Chu kỳ bán rã $T_{1/2} = 44.5$ ngày

Chọn mức năng lượng của gamma thoát ra là: $E_\gamma = 1099.3$ keV.

Hằng số $k_{0,Au}(Fe^{59}) = 7.77 \times 10^{-5}$

3.3. Chọn thời gian chiếu, chờ, đo

3.3.1. Thời gian chiếu t_i

Việc lựa chọn thời gian chiếu được coi là hiệu quả nếu toàn bộ số nguyên tử của nguyên tố cần phân tích đều được chiếu.

Theo định luật phân rã phóng xạ:

$$S = N/N_0 = 1 - \exp(-\ln 2/T_{1/2} \cdot t)$$

Để mẫu đạt đến độ bão hòa, thời gian chiếu ít nhất phải bằng 10 lần chu kỳ bán rã. Tuy nhiên đối với Fe^{58} , tiết diện bắt neutron cao nên thời gian chiếu giảm xuống đáng kể.

Thời gian bán hủy của Fe^{59} $T_{1/2} = 44.5$ ngày (Handbook on nuclear activation cross, 1974). Chọn thời gian chiếu của monitor và mẫu phân tích là 1 ngày. Các mẫu này được chiếu trong cùng điều kiện với monitor.

3.3.2. Thời gian rã

Đối với phương pháp phân tích kích

hoạt dùng lò phản ứng có thông lượng neutron rất lớn thì mẫu sau khi chiếu xạ có hoạt độ cao, nếu đem mẫu đi đo ngay thì thời gian chết của detector lớn làm cho số đếm lệch đi nhiều. Do đó phải để mẫu một thời gian rồi mới đem đo.

Trong bài toán này, nguồn kích hoạt neutron là nguồn neutron đồng vị có thông lượng thấp, do đó mẫu sau khi chiếu xạ phải tiến hành đo ngay nếu không đồng vị phóng xạ sẽ rã hết.

- Thời gian rã của monitor là 18h

- Thời gian rã của mẫu phân tích 12h

3.3.3. Thời gian đo

Thời gian đo cũng được chọn sao cho sai số thống kê là nhỏ. Thông thường để đạt được sai số thống kê cỡ 1% ta phải chọn thời gian đo sao cho số đếm ghi nhận được vào khoảng 10 000.

- Thời gian đo monitor là 6h.

- Thời gian đo mẫu phân tích là 6h.

- Thời gian rã của mẫu phân tích là 40 ngày cho mẫu đầu tiên. Các mẫu được chiếu trong cùng điều kiện, cùng thời điểm và cùng khoảng thời gian, từ đó xác định được giá trị cho các hệ số hiệu chỉnh S, C, D trong tỉ lệ đầu của vế phải (1).

3.4. Thực nghiệm xác định các đặc trưng của phổ neutron

Để xác định tỉ số thứ ba của vế phải thì cần biết α và f – là các thông số đặc trưng của phổ neutron tại vị trí chiếu xạ.

Sử dụng phương pháp “Tỉ số Cd”. Ở đây ta dùng 1 bộ monitor Zr, Mo mỗi monitor đặc trưng bởi năng lượng cộng hưởng hiệu dụng, được chiếu có bọc và không bọc Cd. Mỗi monitor, tỉ số Cd được cho bởi:

$$R_{Cd,i} = 1 + \frac{G_{th,i} \Phi_{th} \sigma_{0,i}}{G_{e,i} \Phi_e I_{0,i}(\alpha)} = \frac{A_{sp,i}}{A_{sp,i}^{epiCd}}$$

Với $A_{sp,i}$ và $A_{sp,i}^{epiCd}$ là hoạt độ riêng của

monitor i tương ứng chiếu trần và chiếu bọc Cd. Hệ số α tính được từ biểu thức:

$$\frac{(R_{Cd}-1)_2}{(R_{Cd}-1)_1} = \frac{[Q_{0,1}-0.429] \cdot \bar{E}_{r,1}^{-\alpha} + \frac{0.429}{(2\alpha+1)E_{Cd}^\alpha}}{[Q_{0,2}-0.429] \cdot \bar{E}_{r,2}^{-\alpha} + \frac{0.429}{(2\alpha+1)E_{Cd}^\alpha}}$$

- Ta chiếu Zr, Mo, hộp Cadimi
- Với Zr-96 chiếu trần và chiếu bọc Cd có các hoạt độ riêng như sau: 4000 Bq/g và 1000 Bq/g
- Với Mo-98 chiếu trần và chiếu bọc Cd có các hoạt độ riêng như sau: 5000 Bq/g và 2000 Bq/g
- Ta dùng phương pháp tỉ số Cd để tìm hệ số α và f của lò

$$\text{Zr: } R_{Cd,Zr} = 1 + f/Q_{0,1}(\alpha) = A_{\text{trần}}/A_{\text{bọc Cd}} = 4000/1000 = 4$$

$$\text{Mo: } R_{Cd,Mo} = 1 + f/Q_{0,2}(\alpha) = A_{\text{trần}}/A_{\text{bọc Cd}} = 5000/2000 = 2.5$$

Với $Q_{0,Zn}$, E_r của từng chất tra bảng ta

được:

$$Q_{0,Zr} = 251.6, E_{r1} = 338 \text{ eV}$$

$$Q_{0,Mo} = 53.1, E_{r2} = 241 \text{ eV}$$

$$E_{Cd} = 0.55 \text{ eV}$$

Thay vào biểu thức trên ta được:

Ta sẽ giải được $\alpha = 0.07$

$$\begin{aligned} \Rightarrow Q_{0,Zr}(\alpha) &= (Q_{0,Zr} - 0.429) / (E_r^\alpha) + \\ &0.429 / ((2\alpha + 1) \cdot 0.55^\alpha) \\ &= 167.5 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow f = (R_{Cd,Zr} - 1)Q_{0,Zr}(\alpha) = 502$$

3.5. Xác định đường cong hiệu suất của detector tại vị trí đo

Đặt lần lượt các nguồn chuẩn Cd^{109} ; Mn^{54} ; Cs^{137} ; Co^{60} cách detector 10cm đo trong khoảng thời gian là 5 phút. Hiệu suất của detector được tính từ công thức:

$$\varepsilon = \frac{Np}{t \times A \times \gamma}$$

Np : Số đếm diện tích đỉnh toàn phần

A : hoạt độ của nguồn

t : thời gian đo

γ : Xác suất phát gamma

Bảng 1. Số đếm đỉnh phổ tại các mức năng lượng tương ứng

Nguồn	Năng lượng (keV)	γ	Tg đo (s)	Hoạt độ A (Bq)	Số đếm Np	Hiệu suất ghi ε_p
Cd^{109}	88	3.73%	300	1850	70	3.38×10^{-3}
Cs^{137}	661.6	85%	300	3700	510	5.4×10^{-4}
Mn^{54}	834.8	99.98%	300	1387	360	8.65×10^{-4}
Co^{60}	1173.1	99.99%	300	2775	537	6.45×10^{-4}
	1332	99.98%	300	2775	601	7.22×10^{-4}

Làm khớp các số liệu năng lượng theo hiệu suất (khớp bậc 3) ta có hiệu suất ghi:

$$\begin{aligned} \text{Log}(\varepsilon_p) &= -11.79 + 11.44[\text{Log}E_\gamma] - \\ &4.85[\text{Log}E_\gamma]^2 + 0.72[\text{Log}E_\gamma]^3 \end{aligned}$$

3.6. Đo đạc và xử lý số liệu

Đem các mẫu đi chiếu. Mỗi mẫu có khối lượng là $w=100\text{mg}$. Đặt 10 mẫu vào trong ống chiếu kèm theo monitor là sợi dây Al-0.1%Au có khối lượng 74mg. 10 mẫu này

được chiếu trong cùng khoảng thời gian $t_i = 24\text{h}$

Sau khi chiếu xong, để các mẫu rã trong thời gian là 12h và tiến hành đo lần lượt từng mẫu trong thời gian là 6h.

Các điều kiện thực hiện là hoàn toàn giống nhau với các mẫu.

Hệ số che chắn neutron nhiệt và trên nhiệt: $G_{th} = 1$; $G_e = 1$

Bảng 2. Các hệ số tương ứng của mẫu đo (Fe) và mẫu so sánh (Au)

	E (KeV)	Q ₀	E _r	W (mg)	T (giờ)	K ₀
Au-198	411.8	15.7	5.65	74*0,1%	64.68	1
Fe-59	1099.3	0.975	637	100	1068	7.77.10 ⁻⁵

$$t_i = 24h, \quad t_i^* = 24h$$

$$t_d = 12h, \quad t_d^* = 18h$$

$$t_m = 6h \quad t_m^* = 6h$$

$$\alpha = 0.07$$

$$f = 502$$

Thế các giá trị vào các biểu thức (2), (3), (4), (6) ta được bảng số liệu ở bảng 3

Bảng 3. Các hệ số hạt nhân dùng để tính hàm lượng nguyên tố Fe

	E(KeV)	S	D	C	Q ₀ (α)	ε
Au-198	411.8	0.22678	0.8793	0.96853	13.92	6.84x10 ⁻³
Fe-59	1099.3	0.01546	0.9961	0.9981	0.727	24.89x10 ⁻³

Thay các giá trị trên thay vào biểu thức (1) ta thu được kết quả:

Bảng 4. Kết quả tính hàm lượng Fe trong mẫu đất được phân tích bằng k₀-INNA

Mẫu	N _p	A _{sp}	N _p [*]	A _{sp} [*]	ρ (mg/g)
1	11000	331	6.2x10 ⁸	2x10 ⁹	0.57
2	15000	452			0.779
3	11500	346			0.596
4	10980	331			0.570
5	12000	361			0.622
6	7500	226			0.389
7	11200	337			0.581
8	12050	363			0.626
9	10500	316			0.545
10	11100	334			0.576
Vậy hàm lượng của Fe⁵⁸ có trong mẫu đất là:					
ρ_{tb} = 0.5854 ± 0.301 (mg/g)					

4. Kết luận

Phương pháp chuẩn hóa k₀-INAA là một phương pháp phân tích hiện đại và có độ tin cậy cao. Kết quả chúng tôi tính hàm lượng của Fe từ 0.545μg/g đến 0.779μg/g trong mẫu đất (bảng 4). Với kết quả này

chúng tôi thấy rằng hàm lượng sắt chiếm trong đất ở vị trí lấy mẫu khá thấp so với lượng sắt trung bình chứa trong đất (khoảng 5%), cần bổ sung sắt cho mẫu đất trước khi tiến hành trồng cây □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- F. De Corte and A. Simonits (2003), *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Vol 85, pp. 47 – 67.
- F. De Corte and A. Simonits (1987), *The k_0 Standardization method: A move to the Optimization of Neutron Activation Analysis*, Agrégé Thesis, Gent University.
- F. De Corte and A. Simonits (1989), *The k_0 -Measurements and related nuclear-data compilation for (n, γ) reactor neutron-activation analysis*. J. Radioanal Nucl Chem 133:43–130.
- Handbook on nuclear activation cross – sections*, International atomic energy agency, Vienna, 1974.